

MILTON DOMINGOS MICHÉL

Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação  
em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Física do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Doutor em  
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski

CURITIBA  
2005

Dedico este trabalho à minha esposa  
Shirley e ao meu filho Edvin.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Carlos Maurício Lepienski pela orientação durante todos os estágios deste trabalho.
- Aos demais Professores, Coordenadores e funcionários da Pós-Graduação da Física.
- Ao Departamento de Física da UFPR, pela infra-estrutura oferecida (Laboratórios de Microscopias de Força Atômica, e Eletrônica de Varredura, Lab. de Propriedades Nanomecânicas, Lab. de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos, oficina mecânica e outros.
- Ao Sr. Sérgio Henke, à aluna de Pós-Graduação Karla R.R. Freire (Lac-Tec) e ao Pós-Doutorando Paulo C. Soares Junior (Deptº Física), pelas colaborações na obtenção de imagens (MEV).
- Ao Professor Carlos A. Achete por gentilmente ter nos cedido amostras e o Laboratório de Superfícies e Filmes Finos e do PEMM -COPPE – UFRJ, para confecção de novas amostras para realização deste trabalho.
- Aos alunos Pedro J.G. Araújo, de I.C. e Leandro V. Muhlen do Mestrado, ambos da UFRJ, por me ajudarem nos processos de deposição de filmes.
- A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.
- À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), pelo afastamento integral das minhas atividades.
- A CAPES pelo suporte financeiro deste trabalho.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b>	iv
<b>RESUMO</b>	viii
<b>ABSTRACT</b>	ix
<b>CAPÍTULOS</b>	1
<b>I INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 Objetivos	5
1.2 Organização da Tese	6
<b>II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	7
2.1 Fratura	7
2.2 Concentrador de Tensão	9
2.3 Balanço de Energia de Griffith	10
2.4 Parâmetros G e K	13
2.4.1 Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), o valor crítico do fator intensificador de tensão ( $K_I$ )	16
2.4.2 Equivalência entre G e K	18
2.5 Princípios do teste de Nanoindentação	20
2.5.1 Técnica da Nanoindentação	20
2.5.2 Princípio geral	20
2.5.3 Determinação da rigidez e da área de contato	22
2.5.4 Dureza	23
2.5.5 Módulo Elástico	23
2.6 Métodos usados para estimar a tenacidade à fratura	25
2.6.1 Medida de tenacidade à fratura pelo método das trincas radiais	26
2.6.2 Tenacidade à fratura: energia da curva projetada do lascamento do filme	26
2.6.3 Tenacidade à fratura: energia medida pelo trabalho produzido no trincamento do filme	29
2.7 Efeito da tensão residual interna	32
2.8 Estrutura e processos de deposição em filmes finos	33
2.8.1 Formas do Carbono	33
2.8.2 Passos e processos de produção de filmes	34
2.8.3 Estrutura e formação de filmes	36
2.8.3.1 Nucleação e crescimento	36
2.8.4 Técnicas de deposição e suas características	38
<b>III PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	40
3.1 Produção das amostras	40
3.1.1 Gás e condições de operação	40
3.1.2 O equipamento utilizado	40
3.1.3 Preparação e montagem do substrato	42
3.1.4 Processo de deposição	42

3.2	Medida da espessura e tensão residual dos filmes	43
3.3	Caracterização Mecânica dos filmes.	43
3.3.1	Módulo elástico e Dureza	44
3.3.2	Tenacidade à fratura	44
3.4	Processos de fraturas induzidas por nanoindentação	45
3.5	Microscopias utilizadas	46
3.5.1	Microscopia Ótica	46
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.5.3	Microscopia de Força Atômica (MFA)	47
<b>IV</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES - PROPRIEDADES MECÂNICAS</b>	48
4.1	Taxa de deposição e espessura dos filmes de (a-C:H)	48
4.2	Tensão residual	51
4.3	Módulo elástico dos filmes de (a-C:H)	55
4.3.1	Efeito do substrato no módulo de elasticidade dos filmes	55
4.3.2	Variação do módulo de elasticidade com a tensão de autopolarização	58
4.4	Dureza dos filmes de (a-C:H)	59
4.4.1	Efeito do substrato nos valores de dureza dos filmes	59
4.4.2	Variação da dureza com a tensão de autopolarização	62
<b>V</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES - FRATURAS POR NANOINDENTAÇÃO</b>	66
5.1	Estudo da fratura em filmes depositados em plasmas de 1,3 butadieno de diferentes pressões	68
5.2	Estudo da fratura em filmes depositados em plasmas de 1-butenos de diferentes pressões	72
5.3	Estudo da fratura em filmes depositados em plasmas de metano em diferentes pressões	75
5.4	Análise e discussão geral das curvas de (P x h) e (dP/dh x h)	79
5.4.1	Fraturas no substrato Si (100)	79
5.4.2	Fraturas no sistema filme/substrato	81
5.4.2.1	Fraturas no sistema filme/substrato: 1-butenos	82
5.4.2.2	Fraturas no sistema filme/substrato: metano	88
<b>VI</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES - TENACIDADE À FRATURA</b>	91
6.1	Tenacidade à fratura: filmes a partir do gás 1,3 butadieno a 8 Pa	93
6.1.1	Área sob as curvas de carga x profundidade de penetração – 1ª aproximação	93
6.1.2	Área projetada sobre o degrau do lascamento - 2ª aproximação	96
6.1.3	Tenacidade à Fratura: Filmes de (a-C:H), 1-butenos 8 Pa	98
6.1.3.1	Área sob as curvas de carga x profundidade de penetração – 1ª aproximação	98
6.1.3.2	Área projetada sobre o degrau do lascamento - 2ª aproximação	99
6.1.4	Proposta de um novo método de obtenção de energia da fratura	102
6.1.5	Tenacidade à fratura a partir da energia dissipada obtida do novo método	106
6.1.5.1	Filmes 1,3 butadieno em $V_b$ de -200 V, com ponta Berkovich	106

6.1.5.2 Filmes 1-butenos em $V_b$ de $-200$ V, com ponta canto de cubo	109
6.1.6 Tenacidade à fratura a partir da energia dissipada obtida do novo método com canto de cubo e Berkovich	110
6.1.7 Efeito da Tensão Residual sobre os processos de fratura	115
6.1.8. Considerações finais sobre os métodos usados para estimar a tenacidade à fratura dos filmes	119
<b>VII CONCLUSÕES</b>	122
<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	124
<b>APÊNDICE A</b>	125
<b>REFERÊNCIAS</b>	127

## RESUMO

Calcular a tenacidade à fratura de filmes frágeis depositados sobre substratos é um parâmetro desejável, porém de difícil determinação. A proposta deste trabalho foi investigar os métodos existentes e verificar a viabilidade de novos métodos para essa determinação em diferentes tipos de filmes. Foram investigadas as propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) depositados pela técnica CVD (Chemical vapour deposition) de r.f. (rádio frequência) autopolarizada a partir de três diferentes gases: 1,3-butadieno, 1-buteno e metano. Os filmes foram depositados sobre substratos de Si (100) em seis diferentes tensões de autopolarização ( $V_b$ ), (-60 a -400 V) e duas pressões (2 e 8 Pa). Medidas de dureza, módulo elástico, taxa de deposição e de tensão residual dos filmes foram obtidas como uma função da ( $V_b$ ), aplicada durante o processo de deposição. A dureza e o módulo elástico foram medidos por nanoindentação usando um penetrador do tipo Berkovich. Os filmes apresentaram uma tensão residual compressiva variando de 0,5 a 5,0 GPa. Dureza e módulo de elasticidade mostraram uma forte dependência do gás, da tensão  $V_b$  e da pressão. A dureza máxima encontrada foi em torno de 23 GPa para filmes do gás metano e buteno em condições de deposição específicas. Os filmes depositados à pressão de 8 Pa obtiveram valores de dureza menores do que os depositados a 2 Pa, em todas as  $V_b$ . A tenacidade à fratura dos filmes finos de (a-C:H) do gás 1-buteno e 1,3 butadieno em diferentes  $V_b$  foram investigados por nanoindentação usando penetradores dos tipos Berkovich e canto de cubo. As curvas de carga em função da profundidade de penetração da indentação juntamente com imagens de MEV foram usadas para medir a tenacidade desses filmes. Os métodos usados para calcular a tenacidade propostos na literatura são baseados na energia dissipada durante a fratura dos filmes. Para determinar essa energia dissipada durante a formação do lascamento do filme foi proposto um novo método. Resultados da tenacidade à fratura calculados usando ponta canto de cubo foram diferentes daqueles calculados usando ponta Berkovich. Numa análise dos métodos empregados para calcular a tenacidade à fratura foi verificado que eles não são de uso geral. Eles dependem de fatores geométricos e das propriedades físicas do material estudado, pois é necessário que ocorram determinados eventos de trincamentos e que estes tenham uma certa seqüência durante o processo de indentação.

## ABSTRACT

Fracture toughness of fragile films deposited on substrate is a desirable parameter however it is difficult to be determinate. The proposal of this work was to investigate the existing methods and to verify the viability of new methods for this determination in different types of films. Mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films deposited by chemical vapor deposition (CVD) from 1-3-butadiene, 1-butene and methane gases on silicon (100) substrates were investigated. It was measured the influence of the gas type, the chamber pressure, and the voltage bias on hardness, elastic modulus, deposition rate and residual stress of the films. The chamber pressure was set to 2 Pa and 8 Pa, while the voltage self bias was varied from  $-60$  V to  $-400$  V. Hardness and Elastic modulus were measured by depth sensing indentation with a Berkovich indenter. The residual stress of deposited films was determined using the profilometry technique. The experimental results indicate that all films presented a compressive residual stress varying from 0.5 GPa to 5.0 GPa. Hardness and elastic modulus showed a strong dependence with origin gas, voltage bias and chamber pressure. It was found a maximum hardness of about 23 GPa for methane and butene films on specific deposition conditions. Films deposited at 8 Pa were softer than deposited at 2 Pa for all voltage bias. The fracture toughness of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films deposited on silicon (100) from 1-butene and 1,3 butadiene gases and with different substrate bias voltage were investigated by nanoindentation using Berkovich and cube corner indenter. The load versus displacement curves during loading-unloading cycles and the SEM images were used to measure the fracture toughness of these films. The methods proposed in the literature to calculate the toughness are based on energy stored before the fracture and its release by a chipping process. A new approach to determine the indentation energy released during delamination and chipping is proposed. The fracture toughness estimated by cube corner is different from that estimated by the Berkovich indenter. This is possible probably because of the cracking threshold to the cube corner to be reduced to lower loads as compared with the Berkovich. Analyzing the different methods employed to calculate the fracture toughness it was verified that they are not of general application. They depend on geometric factors and physical properties of the studied material, therefore it is necessary that definitive events of cracking occur and that these have a certain sequence during the indentation process.



# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Filmes de carbono amorfo, (a-C) ou de carbono amorfo hidrogenados, (a-C:H) conhecidos como “diamond-like carbon” (DLC), foram objeto de intensa pesquisa nos últimos anos por apresentarem propriedades parecidas com as do diamante [1,2]. Dentre elas, apresentam alta dureza, resistência ao desgaste, são relativamente inertes a banhos ácidos além de apresentarem boas propriedades térmicas e ópticas. Sendo assim, para os revestimentos de DLC há uma diversificação muito grande de aplicações industriais, dependendo da técnica e condições de deposição utilizadas [2,3].

Algumas aplicações relevantes dos filmes de carbono têm sido como revestimentos protetores contra desgaste e corrosão de discos magnéticos [4-6]. Filmes biocompatíveis podem ter aplicações em ambientes biológicos como revestimentos de biocomponentes [2,7]. Outra aplicação, a qual está sendo considerada emergente, é a produção de sistemas microeletromecânicos (MEMS) [3].

As propriedades estruturais, tribológicas e mecânicas dos filmes de (a-C:H) variam de acordo com a técnica de deposição. Processos de decomposição de gases hidrocarbonetos por CVD (Chemical Vapor Deposition) são largamente usados para obter filmes de (a-C:H) [13-18]. Entretanto, mesmo para a mesma técnica de deposição, as propriedades citadas acima também dependem de outros parâmetros [8-12]. A composição do gás, a pressão na câmara e a tensão de autopolarização ( $-V_b$ ) têm um forte efeito sobre as propriedades físicas dos filmes depositados. A variação desses parâmetros é uma necessidade, geralmente usada para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos e, conseqüentemente, o desempenho dos materiais ou dispositivos nos quais esses revestimentos são aplicados.

Filmes finos de (a-C:H) depositados a partir de decomposição de gases, tanto puros quanto misturados com outros gases nobres (Ar, Ne, He), possuem algumas características estruturais e mecânicas bem conhecidas, em função da variação de vários parâmetros usados durante a deposição dos filmes [9,21,25,34]

Foi observada a redução da concentração de átomos de hidrogênio com o aumento da tensão aplicada, no mesmo intervalo de  $V_b$  usado neste estudo e usando somente gás metano na deposição [9,19-24]. Dentre estes, alguns relataram que existe evidência que a

redução da concentração de H está diretamente relacionada com a variação da razão entre ligações  $sp^3/sp^2$  [9,23,24]. Uma consequência direta destas observações está no fato que nos filmes de (a-C:H) com alta concentração de átomos de hidrogênio (em torno de 50 % em  $V_b$  até -100 V) [26,27] os valores de dureza desses filmes são baixos, quando comparados com os obtidos em maiores  $V_b$  não excedendo o valor de 10 GPa. Estes filmes são do tipo poliméricos (polymer-like).

Um importante desafio na deposição de filmes de (a-C:H) é controlar a tensão residual dos filmes, a fim de obter boas propriedades, principalmente de adesão. Estudos freqüentes realizados ao longo dos anos também revelaram que há uma forte evidência que a tensão residual dos filmes de (a-C:H) pode estar relacionada com a dureza dos filmes, com a razão entre ligações  $sp^3/sp^2$ , com a pressão e também com a quantidade de átomos de H. Estes estudos freqüentes, já relatados por vários pesquisadores [6,21,23-26], estiveram voltados para filmes de (a-C:H) depositados somente a partir do gás metano, puro e misturado, obtido em função da tensão de autopolarização ( $V_b$ ). Eles obtiveram que a tensão residual aumenta em função de  $V_b$ , alcançando um valor máximo e depois decrescendo em maiores  $V_b$ . Esse valor de  $V_b$  máximo pode ser -100 V, -200 V ou -350 V, dependendo da técnica e da pressão utilizada e da incorporação de outros gases durante o processo de deposição.

Nesse sentido, as propriedades mecânicas (dureza e módulo elástico), além da tensão residual decorrente do processo de deposição e da taxa de deposição, foram determinadas como função de  $V_b$ , para os filmes depositados a partir do gás metano e, pela primeira vez, para os filmes depositados a partir dos gases orgânicos 1,3 butadieno e 1-buteno. Foram analisados trinta e seis diferentes filmes de (a-C:H), os quais foram depositados em seis valores diferentes de  $V_b$  (-60 V a -400 V) e em duas pressões de trabalho, em 2 e 8 Pa.

O módulo elástico e a dureza dos filmes foram obtidos das curvas usando o método de Oliver-Pharr [28] determinados diretamente pela técnica da Nanoindentação com indentador Berkovich, a qual já é largamente aceita como padrão para caracterizar propriedades elásticas e plásticas em escala muito pequena [29-31].

O conhecimento dos mecanismos de fratura dos filmes finos e a seqüência dos eventos durante o carregamento e descarregamento é decisivo para conhecer o desempenho do sistema revestido durante sua aplicação. Um dos fatores que pode influenciar negativamente, limitando a aplicação dos filmes de (a-C:H), é a tensão interna. Filmes depositados por decomposição de gases desenvolvem tensão residual durante o processo de

deposição. Neste caso, quando as tensões são altas esses filmes tendem a produzir trincamentos, tais como delaminação (separação entre o filme e o substrato) [32] e lascamento do mesmo [33, 34, 44]. Sendo assim, uma análise dos mecanismos de fratura por penetração instrumentada pode fornecer uma melhor compreensão sobre como tais eventos ocorrem nos filmes de (a-C:H). Estes eventos têm sido extensivamente estudados e já foram observados em outros trabalhos [24, 35-37, 39-41, 73, 74].

Considerando a confiabilidade e a durabilidade de filmes frágeis, a tenacidade à fratura é uma das mais importantes propriedades desses materiais, por causa do alto risco de fratura nesse tipo de material. Esta propriedade indica a resistência à fratura quando uma trinca está presente no material. Entretanto, a tenacidade à fratura de filmes finos frágeis é uma propriedade muito difícil de medir principalmente devido a pouca espessura dos filmes. Resultados de análises de fratura dos filmes de (a-C:H) obtidos neste trabalho podem ser usados para estimar o valor da tenacidade à fratura dos filmes.

Para filmes finos não existem métodos padronizados, mas sim aproximações. Basicamente a diferença de energia no sistema filme/substrato antes e após da fratura é usada para promover aumento da área da nova trinca. A tenacidade à fratura é obtida através da taxa de energia de deformação crítica.

Para materiais maciços e alguns filmes de algumas dezenas ou centenas de micrômetros de espessura, a tenacidade à fratura é facilmente medida utilizando os padrões da ASTM (American Society for Testing and Materials), a qual é citada como sendo uma versão americana do padrão CTOD (Crack Tip Opening Displacement) [43]. A partir de uma pré-trinca criada no material, é aplicada uma tensão para induzir a propagação da trinca, e então é medida a tensão crítica necessária para fraturar o material. Entretanto, medir a tenacidade à fratura de filmes finos usando os padrões acima citados torna-se muito difícil por causa da limitação da espessura. Introduzir uma pré-trinca de tamanho conhecido no filme, geralmente em espessuras da ordem de micrômetros e até submicrométricas, é extremamente difícil.

Métodos baseados no trincamento radial induzido por indentação [45-47], produzidos a partir de indentadores do tipo Vicker, Berkovich e canto de cubo, entre outros, também não podem ser empregados para a maioria dos filmes finos. A limitação está no fato que a profundidade de penetração da indentação necessária para gerar trincas radiais excederia 10 % da espessura do filme e, nesse caso, a zona elásto-plástica pode se expandir até o substrato influenciando na forma da trinca [31]. Assim, quando a tenacidade

à fratura de materiais frágeis não pode ser estimada por meios convencionais, é necessário encontrar outros métodos para fazê-lo.

Li et al, em seu estudo [36,40], apresentaram uma nova metodologia para obter a tenacidade à fratura de filmes finos. Eles analisaram os mecanismos de fratura por penetração instrumentada e a relação entre o trincamento no filme e o degrau correspondente produzido na curva carga-profundidade.

Nesta metodologia, a energia responsável pela fratura do filme seria a diferença de energia armazenada antes e após o trincamento do filme. A taxa de energia de deformação,  $G$ , definida como a energia de deformação liberada por unidade de área da trinca é calculada baseada na diferença de energia. A energia é determinada extrapolando-se a curva de carregamento a partir de um degrau formado durante o lascamento do filme.

Outra metodologia similar para estimar a tenacidade à fratura foi proposta por Toonder et al. [48, 49] usando experimentos em revestimentos formados a partir de um sol-gel particular. Esse método também utiliza o fenômeno do lascamento para calcular a tenacidade do filme. O lascamento é precedido pelo crescimento da delaminação da trinca ao longo da interface entre o substrato e o revestimento. A trinca cresce ao longo de toda a periferia da área delaminada, removendo do substrato uma lasca do revestimento. No caso de um penetrador Berkovich, normalmente três lascas ocorrem quase simultaneamente.

A energia dissipada é determinada em função da carga máxima de penetração, efetuando várias penetrações e aumentando a carga máxima aplicada em cada uma delas. Uma seqüência de eventos de fraturas surgem no filme. Posteriormente, a energia é determinada integrando-se a área entre as curvas de carga-descarga para cada indentação.

A energia dissipada durante a formação da delaminação é  $U_{fr}^D$  e durante o evento de lascamento do filme é  $U_{fr}^L$ .

O trincamento radial e a delaminação resultam em mudanças graduais, uma vez que essas trincas crescem gradualmente com o aumento da carga aplicada. O início da delaminação muda a inclinação da curva ( $W_D \times P$ ), onde  $W_D$  é a energia dissipada e  $P$  é a carga aplicada. O lascamento resulta num salto rápido da energia dissipada durante a fratura. Esta é obtida determinando-se a diferença entre a energia dissipada antes e após o lascamento do salto produzido. É assumido que outros mecanismos dissipativos dão uma contribuição muito menor a  $W_D$  durante o evento do lascamento. A energia da fratura,  $\Gamma$  é então obtida dividindo  $U_{fr}^L$  pela área da trinca criada no revestimento pelo lascamento.

Valores de tenacidade à fratura já descritos na literatura, apontam que métodos baseados na dissipação da energia durante carregamento e descarregamento apresentam valores maiores de tenacidade quando comparados com métodos baseados em trincamento radial [31]. Outro resultado já encontrado [31] é que o valor da tenacidade calculada com a aproximação proposta por Li et al. [36,40] para um revestimento particular de sol-gel sobre vidro apresenta valores maiores por um fator 1,5 quando comparados com outros métodos de energia.

Uma possível explicação para os diferentes resultados obtidos entre os métodos é a superestimação para a energia de dissipação obtida dos processos usados.

## **1.1 Objetivos**

Neste estudo, a fim de atender toda a extensão deste trabalho, foram propostos dois objetivos principais:

- Avaliar os métodos existentes capazes de estimar a tenacidade à fratura de filmes finos frágeis;
- Propor uma metodologia adequada para determinar a tenacidade à fratura de filmes finos frágeis depositados sobre substratos.

Para chegar a estes objetivos, foi necessário produzir e caracterizar filmes finos frágeis de (a-C:H) com diferentes valores de dureza (maiores e menores do que a dureza do substrato) e com estruturas homogêneas, para serem avaliadas usando as metodologias para determinação da tenacidade à fratura.

Além disso, foi necessário realizar um estudo cuidadoso dos eventos que ocorrem durante a penetração de pontas piramidais nos filmes frágeis e correlacioná-los com a fractografia após a penetração.

## **1.2 Desenvolvimento deste trabalho**

Este trabalho foi dividido em sete capítulos.

- No segundo capítulo serão apresentados aspectos básicos correlacionados com a mecânica da fratura, além de fundamentação sobre métodos utilizados na obtenção da tenacidade à fratura propostos na literatura e, ainda, serão apresentados os princípios da técnica de Nanoindentação.
- No terceiro capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais sobre os equipamentos utilizados, a preparação para a deposição dos filmes e as várias formas de microscopias utilizadas neste trabalho.
- No quarto capítulo serão apresentados os resultados das propriedades mecânicas dos filmes de (a-C:H).
- No quinto capítulo será apresentada uma análise dos eventos de fraturas por nanoindentação realizada nos filmes.
- No capítulo seis serão apresentados os resultados sobre os valores estimados de tenacidade à fratura.
- No sétimo capítulo serão apresentadas as conclusões deste estudo.

Ao final, serão mencionados possíveis trabalhos a serem feitos no futuro e as referências utilizadas para este estudo.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.0 MECÂNICA DA FRATURA

### 2.1 Fratura

Fratura pode ser definida como o processo de separação (ou fragmentação) de um sólido em duas ou mais partes, em resposta a uma tensão aplicada. Pode ter características dúcteis ou frágeis [50, 51]. A fratura dúctil ocorre após uma longa deformação plástica e com alta absorção de energia. O processo da fratura dúctil normalmente ocorre em vários estágios como é mostrado na figura 2.1(1) [50, 51].

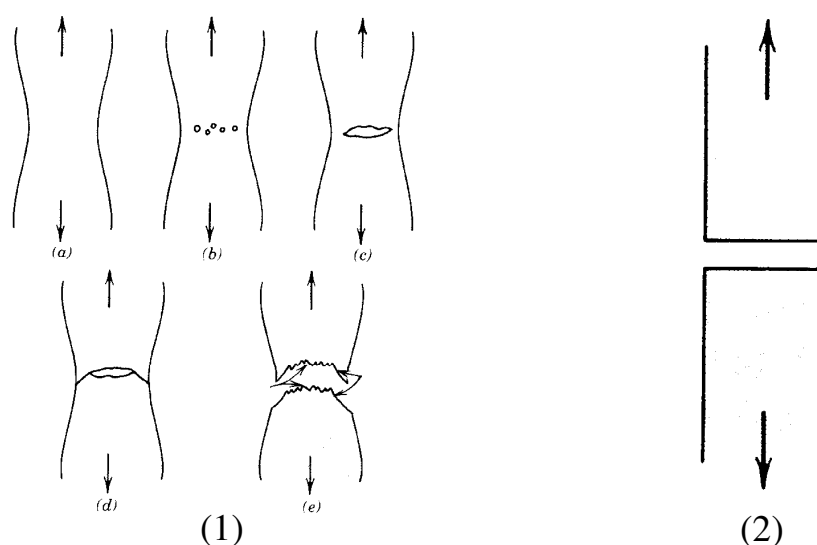


Figura.2.1. Em (1) Representação dos estágios da fratura dúctil: a) formação do pescoço; b) formação de pequenas cavidades; c) coalescência das cavidades; d) propagação da trinca; (e) fratura de cisalhamento final. Em (2) Representação de uma fratura frágil [50].

A fratura frágil ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica e é acompanhada pela propagação rápida da trinca, basicamente perpendicular à direção da tensão aplicada. Produz uma superfície de fratura relativamente plana como está mostrada na figura 2.1(2) [50, 51].

Geralmente, os átomos num sólidos são unidos uns aos outros sobre longas distâncias através de ligação química e também, podem ser repelidos quando estão em distâncias muito curtas pela repulsão Coulombiana. Na ausência de quaisquer outras forças os átomos ocupam uma posição de equilíbrio onde há um balanço entre as forças de ligação química e de repulsão Coulombiana.

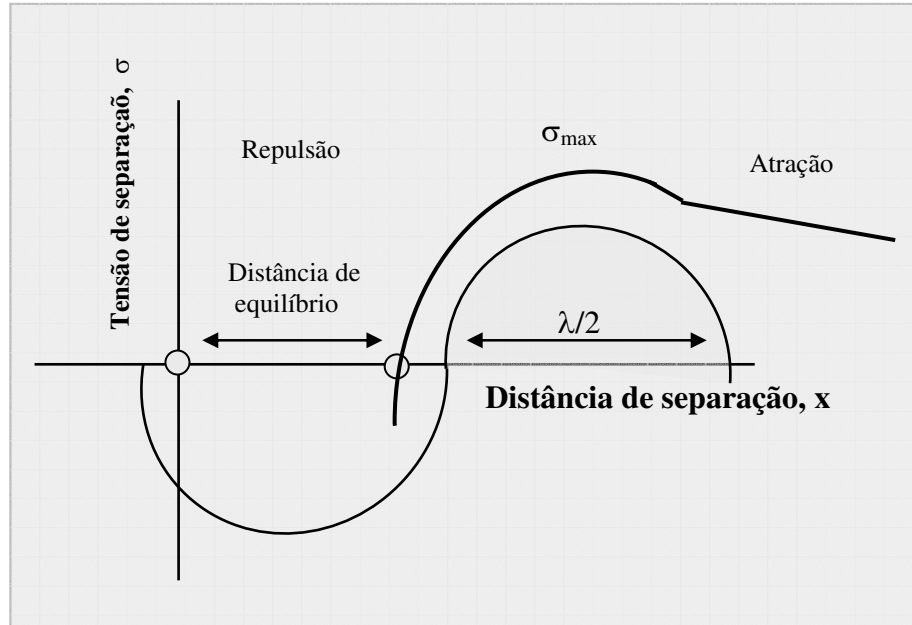


Figura 2.2. Representação esquemática de forças coesivas num sólido em função da distância interatômica.

Considerando a relação tensão de separação e distância de separação entre dois átomos, como mostrado na figura 2.2 e, se a região da curva acima do valor zero do eixo das tensões for modelada como uma onda senoidal, então a equação pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin \pi \left( \frac{x}{\lambda/2} \right) \quad (2.1)$$

onde  $\sigma_{\max}$  é a tensão máxima sobre a curva,  $x$  é a distância de separação e  $\lambda/2$  é a metade do comprimento de onda da onda senoidal. Aplicando a lei de Hooke ( $\sigma = E\epsilon$ ) e usando a aproximação ( $\sin \theta = \theta$ ) para um ângulo  $\theta$  pequeno, da equação (2.1), chega-se à conclusão que

$$\sigma_{\max} = \left( \frac{E}{\pi} \right) \quad (2.2)$$

onde  $\sigma_{\max}$  é a resistência coesiva máxima de um material.



## 2.2 Concentrador de Tensão

Inglis (1913) analisou uma cavidade elíptica numa placa tensionada uniformemente, conforme está representada na figura 2.3. Em sua análise ele observou que a tensão na ponta de um entalhe, em (C) é maior do que a tensão ( $\sigma_A$ ) aplicada externamente na placa. A tensão máxima, a qual ocorre no ponto (C) é dada por:

$$\sigma_C = \sigma_A \left( 1 + \frac{2c}{b} \right) \quad (2.3)$$

Onde (c) e (b) são o semi-eixo maior e menor, respectivamente.

Isto tornou aparente que falhas, mesmo sendo sub-microscópicas, são tidas como fontes que enfraquecem os sólidos. Ele produziu o primeiro passo real em direção à mecânica da fratura.

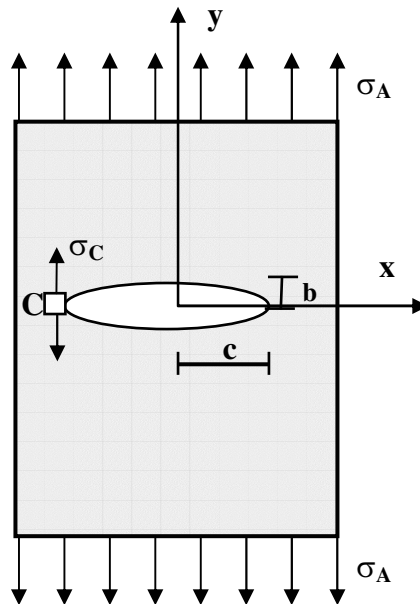


Figura 2.3. Placa contendo uma cavidade elíptica de semi-eixos b, c, sujeita a uma tensão uniforme aplicada externamente,  $\sigma_A$  e uma tensão máxima  $\sigma_C$  dada na borda da cavidade, C.

O caso limite de uma cavidade elíptica estreita ( $b \ll c$ ) pode ser considerada como representando uma trinca. A tensão  $\sigma_C$  na ponta da trinca é dada por [52].

$$\frac{\sigma_C}{\sigma_A} \approx \frac{2c}{b} = 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.4)$$

Na equação acima,  $\sigma_C$  é a tensão na ponta da trinca,  $\sigma_A$  é a tensão aplicada externamente,  $\rho$  é o raio de curvatura da ponta da trinca dado por  $b^2/c$  e c é o semi-eixo da cavidade elíptica. A razão entre as tensões na eq. 2.4 é chamada fator concentrador de tensão [52].

## **2.3 Balanço de Energia de Griffith**

A maioria dos materiais demonstra uma tendência de fraturar quando tensionados além de uma tensão crítica característica de cada material e microestrutura. Esta característica foi muito investigada no século XIX por engenheiros e, para eles, isso deu fundamentos razoáveis para supor que a resistência à fratura é uma propriedade do material. Após isso, ficou estabelecido por um longo período que as respostas à tensão dos materiais dentro do limite elástico poderiam ser especificadas completamente em termos de constantes elásticas características. Então, surgiu a premissa da existência de uma tensão crítica ideal e esta produziu as bases para a primeira teoria da fratura. Entretanto, a validade da tese de uma tensão crítica aplicada tornou-se suspeita pelos fracassos estruturais acumulados. A resistência à fratura de um dado material não era, em geral, constante, flutuando nos materiais mais frágeis em até uma ordem de magnitude.

As mudanças nas condições dos testes, como na temperatura, no ambiente químico e na taxa de carregamento, resultaram ainda em maiores variações da resistência. Além do mais, diferentes tipos de materiais apresentam fraturas em diferentes modos: vidros comportam-se elasticamente até um ponto crítico e fraturam sob a ação de uma componente de tensão de tração, enquanto muitos metais sólidos deformam-se plasticamente antes de se romperem sob cisalhamento.

A teoria existente era incapaz de explicar as disparidades apresentadas no comportamento da fratura. Como consequência dos acontecimentos que poderiam ocorrer dentro dos limites de um sólido carregado criticamente, surgiram perguntas como, por exemplo: as tensões aplicadas estão sendo transmitidas para regiões internas onde ocorre a fratura? Qual é a verdadeira natureza da mecânica da fratura? As respostas para tais perguntas foram a chave para o conhecimento do fenômeno da fratura. Considerando uma trinca isolada num sólido sujeito a uma tensão aplicada, A.A. Griffith, em 1920, formulou um critério para a extensão de uma trinca a partir dos princípios fundamentais da termodinâmica e da mecânica clássica [52].

A idéia de Griffith foi modelar uma trinca estática como um sistema termodinâmico reversível. Os elementos do sistema estão definidos na fig. 2.4, onde um corpo elástico B contendo uma trinca plana de superfície S de comprimento  $c$  é sujeito a uma carga aplicada nos pontos externos A.

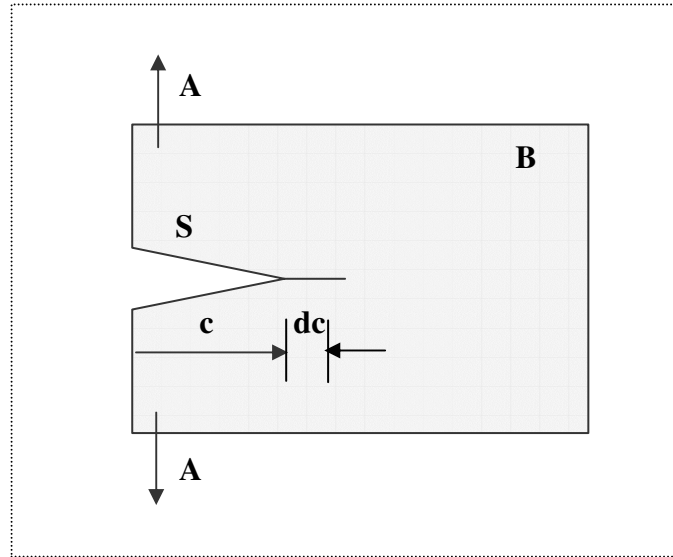


Figura 2.4. Sistema estático de trinca plana mostrando um aumento do comprimento da trinca  $c$ , sem interrupção,  $dc$ ; B, corpo elástico; S, superfície da trinca; A, carga externa aplicada.

A energia potencial total do sistema,  $(U)$  associada com a formação da trinca pode ser separada em termos da energia mecânica,  $(U_M)$  e da energia de superfície,  $(U_S)$ , mostrada na eq. 2.5. A energia mecânica consiste na soma de dois termos,  $U_M = U_E + U_A$ , onde  $(U_E)$  é a energia potencial de deformação armazenada no meio elástico e  $(U_A)$  é a energia potencial do sistema de aplicação de carga externa.

$$U = U_M + U_S \quad (2.5)$$

A energia mecânica diminuirá com a extensão da trinca ( $dU_M/dc < 0$ ) enquanto a energia de superfície aumentará com a extensão da trinca ( $dU_S/dc > 0$ ). O conceito de balanço de energia de Griffith é dado através da exigência de equilíbrio [52].

$$\frac{dU}{dc} = 0 \quad (2.6)$$

No gráfico da fig. 2.5 é mostrada a energia total,  $(U)$  em função do comprimento da trinca,  $c$ . A energia total é máxima para um comprimento  $c$  crítico. Neste estágio de comprimento crítico, a trinca torna-se instável e tende a crescer. Conseqüentemente, quando a trinca crescer a energia total  $(U)$  será reduzida.

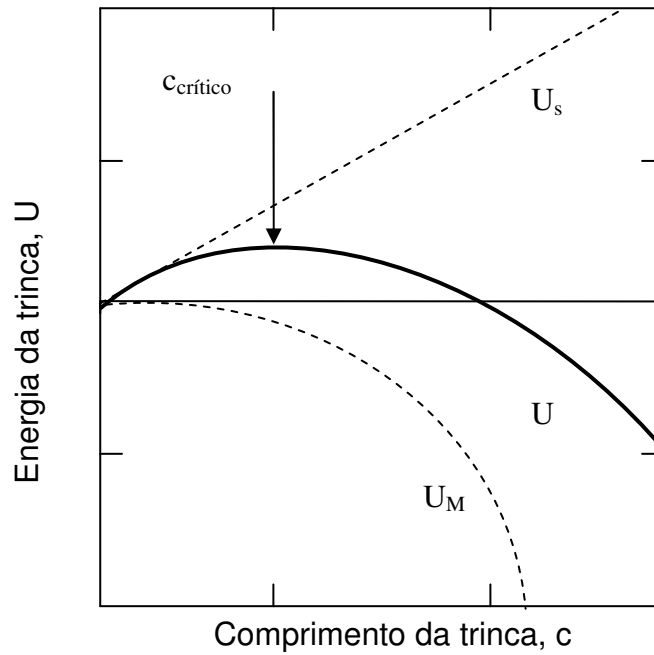


Figura 2.5. Representação gráfica do balanço de energia de Griffith. Energia de superfície,  $U_s$ , energia de deformação,  $U_M$ , e energia total,  $U$ .

Avaliando a energia mecânica de seu modelo para um sistema de trinca, Griffith mostrou que, para qualquer corpo sob a condição de tensão aplicada constante durante a formação da trinca, ocorre

$$U_A = -2U_E \quad (2.7)$$

de tal modo que  $U_M = -U_E$ . Griffith usou a análise do campo de tensões de Inglis, feita para uma trinca elíptica muito estreita, para mostrar que a energia de deformação liberada por uma trinca de comprimento  $2c$ , contida numa chapa infinita de largura unitária e sob tensão uniformemente aplicada,  $\sigma_A$  é [29]:

$$U_E = \frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E} \quad (2.8)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade do material. Para a energia de superfície do sistema de trinca, Griffith escreveu novamente para uma largura unitária em frente da trinca,

$$U_s = 4c\gamma \quad (2.9)$$

onde  $\gamma$  sendo a energia livre de superfície por unidade de área. Assim, a energia total do sistema (eq. 2.5) torna-se:

$$U(c) = \frac{-\pi c^2 \sigma_A^2}{E} + 4c\gamma \quad (2.10)$$

A condição de equilíbrio de Griffith é obtida aplicando a condição (2.6) a (2.10), vem:

$$\frac{\pi c \sigma_A^2}{E} = 2\gamma \quad (2.11)$$

onde  $c$  é a metade do comprimento de uma trinca interna. Esta expressão é aplicada somente em casos onde não existe deformação plástica presente [52].

## 2.4. Parâmetros $G$ e $K$

O balanço de energia introduz dois conceitos, os quais são usados na maioria dos tratamentos de crescimento de trinca. O lado esquerdo da eq. 2.11 é a energia por unidade de comprimento da trinca, a qual é disponível para o crescimento infinitesimal da trinca e é mencionada na literatura como sendo a taxa de energia de deformação liberada, a qual é representada pelo símbolo  $G$  [53]:

$$G = -\frac{dU_M}{dc} = \frac{\pi c \sigma_A^2}{E} \quad (2.12)$$

Em 1957, Irwin, através de uma formulação teórica de fraturas, mostrou que o campo de tensões  $\sigma_{ij}(r, \theta)$  nas vizinhanças de uma trinca pontiaguda pode ser representado matematicamente por [54]:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (2.13)$$

onde os parâmetros  $r$  e  $\theta$  são coordenadas cilíndricas polares em relação à ponta da trinca,  $K_I$  é o fator de intensificação de tensão. O primeiro termo do lado direito da eq. 2.13

descreve a magnitude do campo de tensão, enquanto os termos envolvendo  $\theta$  descrevem sua distribuição. O sistema de coordenadas para a eq. 2.13 é mostrado na figura 2.6.

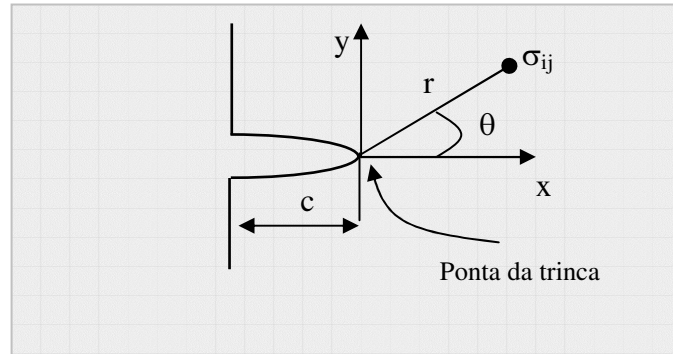


Figura 2.6. Representação característica da tensão num ponto a uma distância  $r$  da trinca de comprimento  $2c$ .

A forma geral da equação para  $K_I$  é:

$$K_I = \sigma_a \sqrt{\pi c Y} \quad (2.14)$$

Na equação acima,  $\sigma_a$  é a tensão aplicada externamente,  $c$  é metade do comprimento da trinca.  $K_I$  é chamado de fator intensificador de tensão. Para um sistema particular de trinca,  $\pi$  e  $Y$  são constantes e então  $K_I$  na posição  $(r, \theta)$  depende somente da tensão externa e da raiz quadrada do comprimento da trinca.

O fator intensificador de tensão  $K_I$ , o qual inclui tensão e comprimento da trinca, é um fator combinado que caracteriza a magnitude da tensão em alguma coordenada  $(r, \theta)$ , próxima à ponta da trinca. A forma de distribuição de tensão em torno da ponta da trinca é exatamente a mesma para todos os comprimentos de trincas. É o fator intensificador de tensão que produz informações sobre as magnitudes de tensões.

O critério do balanço de energia de Griffith deve ser satisfeito para que uma determinada trinca se estenda na presença de uma tensão externa aplicada. O fator intensificador de tensão  $K_I$  então produz um valor numérico, o qual quantifica a magnitude do efeito da singularidade de tensão na ponta da trinca. Nas próximas seções será visto que existe um valor crítico de  $K_I$  para diferentes materiais, o qual caracteriza a resistência à fratura dos diferentes materiais [54].

Na equação 2.14,  $Y$  é uma função cujo valor depende da geometria da amostra, da trinca e da tensão aplicada externamente. Como exemplo, para um sólido infinito com uma trinca dupla vazante,  $Y = 1$ . Para o mesmo tipo de trinca, porém num sólido semi-infinito,  $Y = 1,12$ . Essa correção de 12 % em relação à trinca dupla surge devido a um aumento da energia potencial de deformação liberada causada pela presença de uma superfície livre próxima à trinca. Há casos onde o fator tem efeito decrescedor para trincas mais profundas. Numa trinca em forma de moeda,  $Y = 2/\pi$ , e, para trincas em forma de meia moeda em um sólido semi-infinito, o valor apropriado é  $Y = 0,713$ . Geralmente, este fator de correção é considerado 1 para trincas com um comprimento menor do que 1/10 da largura da amostra [54].

O fator de intensificação de tensão deve ser definido para três modos de carregamento: modo I (abertura), modo II (cisalhante) e modo III (rasgador) correspondendo a um cisalhamento lateral paralelo à face da trinca, como é mostrado na figura 2.7 [53].

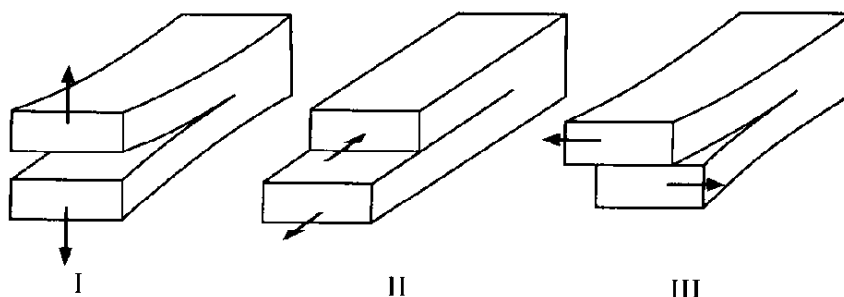


Figura 2.7. Representação dos três modos de fratura: I (modo abertura); II (modo deslizante); III (modo rasgador).

No caso onde existe o modo I,  $K$  é dado por [53]:

$$K_I = \sigma_{22} (2\pi r)^{1/2} \quad (2.15)$$

O subscrito (I) em  $K_I$  está associado com o modo I de carregamento (como mostrado na fig.2.7), o qual está sob a ação de uma tensão de tração.

### **2.4.1 Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), o valor crítico do fator intensificador de tensão ( $K_I$ )**

Se duas trincas em dois diferentes espécimes estão sob tensão externa, de tal modo que  $K_I$  é o mesmo em cada um dos espécimes, então a magnitude da tensão é a mesma nas vizinhanças de cada trinca. Agora, se a tensão aplicada é aumentada mantendo o mesmo valor de  $K_I$  em cada espécime, então o critério do balanço de energia será satisfeito e a trinca em cada espécime se estenderá. O valor de  $K_I$  no ponto de extensão da trinca é chamado de valor crítico  $K_{IC}$ . Ele descreve o início de extensão da trinca e, portanto não indica, necessariamente, o ponto de fratura do espécime. Isto depende da estabilidade da trinca. Geralmente,  $K_{IC}$  é considerado como uma propriedade do material e pode ser usado para caracterizar sua tenacidade.

A condição  $K_I = K_{IC}$  para uma configuração estável significa que a trinca está sobre o ponto de extensão, mas não se estenderá, a menos que a tensão aplicada seja aumentada. Fraturas catastróficas ocorrem somente quando a condição de equilíbrio for instável.

Os valores de  $K_{IC}$  são obtidos quando os espécimes são testados em estado de deformação plana. Os termos tensão plana e deformação plana são usados para distinguir entre os dois modos de comportamento para sistemas de carregamento bidimensional. No estado de tensão plana, as tensões são aplicadas ao longo das direções (x,y). Sendo assim, os lados do espécime estão livres para se moverem (pelo efeito da razão de Poisson), ocorrendo deformação na direção z.

Ao contrário, no estado de deformação plana, os lados do espécime são fixos de tal modo para que não exista deformação na direção da espessura (z), mesmo existindo tensões nesta direção.

Uma explicação qualitativa pode ser dada em termos do tamanho da zona plástica desenvolvida na ponta de uma trinca. Sempre que a tensão descrita na equação 2.13 exceder a tensão de escoamento de um material, é desenvolvida próximo à ponta da trinca uma região de plasticidade [54,61]. No limite elástico-plástico, comparando o tamanho da zona plástica para os estados de tensão e deformação planas, foi observado que o raio da zona plástica em estado de deformação plana é menor do que em estado de tensão plana. Como a tenacidade à fratura de um material depende do volume do material capaz de deformar plasticamente antes de fraturar, e este volume depende da espessura do espécime, segue que a tenacidade à fratura varia com a espessura do espécime.



Quando o espécime é fino e os graus de confinamento da zona plástica que agem na ponta da trinca são mínimos, as condições de tensão plana prevalecem e o material exhibe tenacidade máxima. Ao contrário, quando a espessura da amostra for aumentada, a tenacidade cai para níveis que são aproximadamente um terço (ou menos) daqueles valores de tenacidade obtidos em tensão plana. Uma explicação é que menos material estaria disponível para absorver energia da deformação plástica, uma vez que a zona plástica estaria diminuindo [61].

Já que os efeitos dos estados de tensão são afetados pelo tamanho da zona plástica em relação a espessura do espécime, é importante considerar o tamanho da mudança no estado de tensão em termos da razão  $r_y/t$ , onde  $r_y$  é o raio da zona plástica e  $t$  é a espessura do espécime.

Quando  $r_y/t \geq 1$ , as condições de tensão plana prevalecem e a tenacidade é alta. Ao contrário, a condição de deformação plana existirá quando  $r_y/t < 1/10$ .

### 2.4.2 Equivalência entre G e K

Uma equivalência entre a taxa de energia de deformação ( $G$ ) e o fator intensificador de tensão ( $K$ ) pode ser obtida matematicamente. Para o caso onde o carregamento está sob tensão de tração ( $K_{II}=0$ ), a relação entre  $G$  e  $K$  é dada reescrevendo a eq. 2.14 como  $K^2 = (\pi\sigma^2 c)$  e substituindo na eq. 2.12. Assim obtemos:

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad \text{para estado de tensão plana} \quad (2.16)$$

$$G = \frac{K_I^2}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{para estado de deformação plana} \quad (2.17)$$

$G$ : taxa de energia liberada

$\nu$ : razão de Poisson

$K_I$ : fator de intensificação de tensão

$E$ : módulo de elasticidade.

A taxa total de energia de deformação liberada em modo combinado de carregamento pode ser obtida adicionando as energias dos diferentes modos (fig. 2.7) [53].

$$G = \frac{K_I^2}{E'} + \frac{K_{II}^2}{E'} + \frac{K_{III}^2 (1 + \nu)}{E} \quad (2.18)$$

Onde  $E'=E$  para o estado de tensão plana, e  $E'=E/(1-\nu^2)$  para o estado de deformação plana. Na condição de equilíbrio de Griffith na eq. 2.6,  $G = G_c$  (ou  $K = K_c$ ), e usando a eq. 2.18, considerando que a fratura ocorreu a maior parte em modo I de carregamento, para obter:

$$G_c = \frac{K_{IC}^2}{E'} \quad (2.19)$$

Então quando  $K_I = K_{IC}$ ,  $G_c$  torna-se o valor crítico da taxa de energia de deformação liberada para o material, a qual leva à propagação da trinca e possivelmente à fratura do espécime. A relação entre  $K_I$  e  $G$  é importante porque significa que a condição

de  $K_{IC}$  é um critério necessário e suficiente para o crescimento da trinca, uma vez que ele envolve os critérios de balanço de energia e tensão. O valor de  $K_{IC}$  descreve as tensões na ponta da trinca (indiretamente) assim como a taxa de energia de deformação liberada no início da extensão da trinca [54].

## 2.5 PRINCÍPIOS DO TESTE DE NANOINDENTAÇÃO

### 2.5.1 Técnica da Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidades muito pequena. É uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos.

A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar as amostras.

### 2.5.2 Princípio geral

Como ilustrado na fig. 2.8, uma superfície de um material é penetrada com uma ponta carregada com uma força  $P$ , com o indentador dirigido para dentro do material resultando numa profundidade de penetração  $h$ . Nessa profundidade ocorrem deformações elásticas e plásticas. Após a retirada total da carga aplicada a deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material a deformação residual devido ao penetrador utilizado durante o teste de indentação.

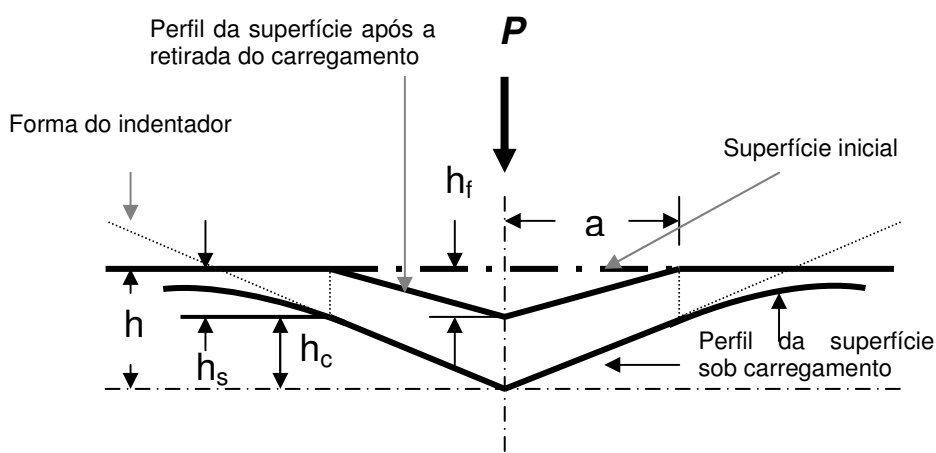


Figura 2.8. Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato. Os parâmetros estão descritos no decorrer do texto.

Na fig. 2.8,  $h$  é a profundidade máxima alcançada durante a penetração sendo igual a soma de  $h_s$  e de  $h_c$ . Ainda na mesma figura,  $h_f$  é a profundidade deixada pela deformação plástica do penetrador.

Grandezas como o módulo elástico e a dureza são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas[55, 56]. A tenacidade à fratura é outra propriedade que pode ser calculada indiretamente a partir da técnica da indentação. O critério é que trincas sejam geradas a partir do teste de indentação.

Durante a indentação, a carga  $P$  e a profundidade de penetração  $h$  são registradas em função do tempo, de modo a fornecer a relação carga-profundidade, fig. 2.9.

Um registro de experimento da indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o espécime é carregado a uma carga máxima  $P_{\max}$ , a profundidade da indentação aumenta até um máximo  $h_{\max}$  (curva de carregamento). À medida que a carga vai sendo retirada, uma curva é registrada até o final do descarregamento. A profundidade final não será zero, mas algum valor finito  $h_f$ , devido à deformação plástica do material durante a indentação.

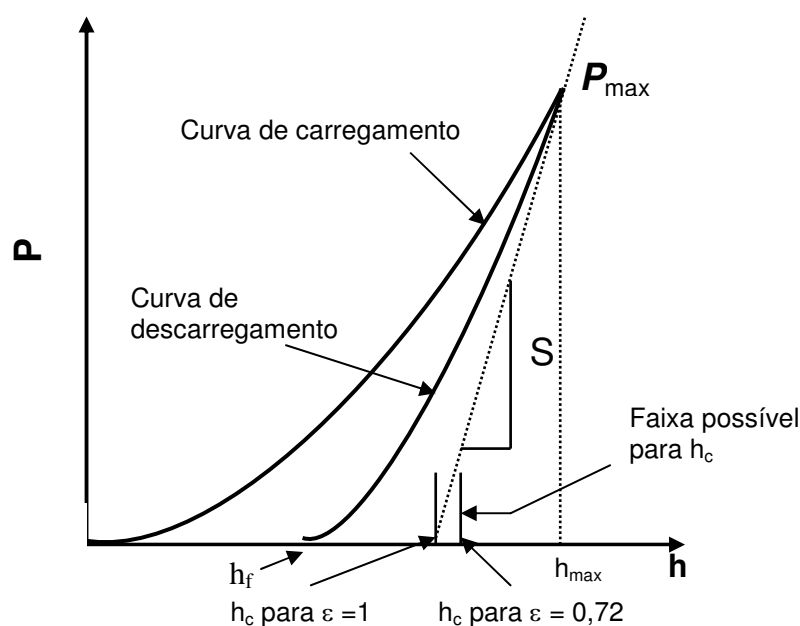


Figura 2.9. Representação esquemática da curva típica de carga ( $P$ ) versus profundidade de penetração ( $h$ ), e as interpretações gráficas. A grandeza  $S$  indica a rigidez.

Vários tipos de penetradores podem ser utilizados. Os mais usados são os piramidais, mas esféricos e cônicos também são usados. Em testes de indentações em revestimentos, os penetradores pontiagudos são preferidos, pois eles permitem que as

propriedades de revestimentos bem finos sejam medidas. Por essa razão, um tipo de ponta muito utilizada é a Berkovich, a qual apresenta base triangular e três lados [57].

### 2.5.3 Determinação da rigidez e da área de contato

Para determinar o módulo elástico e a dureza num ciclo completo de penetração, é necessário medir a rigidez do contato  $S$ , a fim de determinar também a área de contato projetada  $A$ . Foi verificado que a relação usada para descrever os dados de descarregamento para a medida de rigidez é do tipo

$$P = B(h - h_f)^m \quad (2.20)$$

onde  $P$  é a carga aplicada,  $h$  é a profundidade do carregamento,  $B$  e  $m$  são parâmetros empiricamente determinados pelo ajuste da curva e  $h_f$  é o deslocamento final após o descarregamento completo (também determinado pelo ajuste da curva). A rigidez,  $S$  é calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é, onde  $h = h_{\max}$ .

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{\max}} = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad (2.21)$$

A profundidade de contato  $h_c$ , a qual é diferente da profundidade de penetração total, é determinada usando:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (2.22)$$

Na equação acima,  $\varepsilon$  é uma constante que depende da geometria do penetrador. Tem o valor 1 para penetrador de ponta plana, 0,75 e 0,72 para um parabolóide e para um penetrador cônico, respectivamente. O valor de 0,75 é comumente usado para penetrador Berkovich [55].

A área de contato projetada  $A$  é calculada avaliando uma função de área determinada numa profundidade de contato  $h_c$ , isto é:

$$A = f(h_c) \quad (2.23)$$

onde,  $f(h_c)$  é obtida durante a calibragem da ponta. Para um penetrador Berkovich ideal, tem-se que:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (2.24)$$

onde  $h_c$ , na equação acima, é a profundidade de contato.

### 2.5.4 Dureza

É uma propriedade mecânica importante utilizada na especificação de materiais. Não possui uma definição absoluta, entretanto, é citada como sendo uma medida da resistência do material à deformação plástica [58].

Tradicionalmente, a dureza do material é obtida fazendo uma penetração a uma determinada carga. Quando da remoção da carga, após um curto período de tempo, a superfície da amostra é analisada através de microscópio ótico para determinar a área da impressão residual plástica. A dureza é então definida como a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida.

Existem vários tipos de penetradores, sendo dos muitos usados o penetrador Vickers. O penetrador possui ponta de diamante e tem forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces, sendo que um ângulo de  $136^0$  é formado entre as faces opostas do penetrador. A forma da impressão é um losango regular e através da média do comprimento das suas diagonais é obtido o valor da Dureza Vickers,  $H_V$  [59].

Em nanoindentação, o penetrador mais usado na determinação das propriedades elásticas e plásticas é o Berkovich. A dureza é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, sendo calculada da seguinte expressão:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad (2.25)$$

onde,  $A$  é a área projetada do contato. Substituindo a equação 2.24, para um penetrador Berkovich ideal, em 2.25 leva a [55]:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{24,5h_c^2} \quad (2.26)$$

É observado que o valor da dureza, utilizando-se a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante uma definição mais convencional na qual a área é determinada pela medida direta do tamanho da impressão residual [55,58].

### 2.5.5 Módulo Elástico

Os valores de módulos elásticos do substrato e dos filmes foram obtidos das curvas geradas num experimento de indentação usando um nanoindentador. A idéia básica é que, mesmo para materiais que exibem deformação plástica durante o carregamento, o início do descarregamento é elástico. O módulo elástico reduzido do espécime pode ser determinado

a partir da inclinação da curva de descarregamento. Baseado em trabalhos de Sneddon [60], foi derivada uma equação para o módulo elástico reduzido,  $E_r$  [55]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{\max}}{\sqrt{A}} \quad (2.27)$$

onde  $\beta$  é uma constante que depende da geometria do penetrador,  $S_{\max} = (dP/dh)$  é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento indicada na fig. 2.9,  $A$  é a área de contato projetada,  $P$  é a carga e  $h$  é o deslocamento do penetrador.  $E_r$  é o módulo elástico reduzido, o qual inclui os efeitos de penetradores não rígidos, isto é, está relacionado com o módulo elástico do espécime e do penetrador através da seguinte equação [60]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (2.28)$$

onde  $E_i$  e  $\nu_i$  são o módulo elástico e a razão de Poisson do material do indentador e  $E$  e  $\nu$  são o módulo elástico e a razão de Poisson do material penetrado.



## 2.6 Métodos usados para estimar a tenacidade à fratura

Pode-se medir a resistência à fratura de um material pela energia absorvida por unidade de volume antes e durante o processo de fratura [58,61,62]. Para um corpo de prova sob tensão de tração, a energia necessária para levar este corpo à ruptura pode ser estimada da área sob a curva tensão-deformação, como mostra a figura 2.10. Em (a), a curva tensão-deformação representa um material dúctil; em (b), representa um material frágil. Nas figuras, curva ( $\sigma_1 \times \epsilon_i$ ) indica o limite elástico do material.

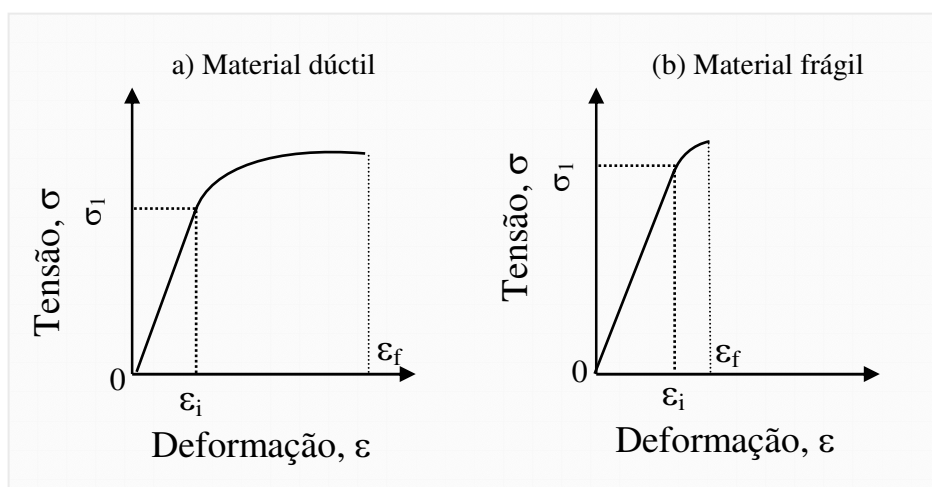


Figura 2.10. Curvas tensão-deformação para material dúctil em (a), e frágil em (b). A área sob a curva é a energia absorvida durante o processo de ruptura do material.

A área sob a curva tensão-deformação produz uma medida de tenacidade, onde:

$$\text{energia/volume} = \int_0^{\epsilon_f} \sigma d\epsilon \quad (2.29)$$

A tenacidade à fratura é uma propriedade que indica a resistência à fratura de um material quando uma trinca está presente neste material [50,58]. Para materiais maciços e alguns filmes de algumas dezenas ou centenas de micrômetros de espessura, a tenacidade à fratura é facilmente medida utilizando os padrões da ASTM (American Society for Testing and Materials), a qual é citada como sendo uma versão americana do padrão CTOD (Crack Tip Opening Displacement). As normas e padrões permitidos na ASTM para caracterizar a tenacidade à fratura são considerados em maior detalhes em [43,61]. Entretanto, medir a tenacidade à fratura de filmes finos usando os padrões acima citados torna-se muito difícil, principalmente, por causa da limitação apresentada pela espessura dos filmes estudados.

### 2.6.1 Medida de tenacidade à fratura pelo método das trincas radiais

Uma técnica largamente utilizada para estimar o valor da tenacidade à fratura, em materiais frágeis, consiste numa penetração com um penetrador pontiagudo, como Berkovich ou Vickers. Para cargas suficientemente grandes, materiais frágeis exibem trincamento durante a penetração e vários padrões de trincas podem ocorrer [63].

Nesse padrão ocorre a formação de trincas radiais que emanam dos cantos da impressão residual devido à penetração. O comprimento dessas trincas pode ser correlacionado com a tenacidade à fratura através da equação [45-47]:

$$K_{Ic} = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} + Z\sigma_r c^{1/2} \quad (2.30)$$

Onde  $c$  é o tamanho da trinca radial e  $P$  é a carga máxima de penetração utilizada. O parâmetro  $\chi_r$  está relacionado com o tamanho da zona plástica e é dado pela eq. 2.31 [45]:

$$\chi_r = \chi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

onde,  $\chi$  é uma constante empírica e vale  $0,016 \pm 0,004$  para ambos os penetradores. Para o penetrador canto de cubo a constante vale 0,032 com precisão de  $\pm 40\%$  [64].  $E$  e  $H$  são o módulo elástico e a dureza do material penetrado, respectivamente. O parâmetro  $Z$  na eq. 2.30 depende da forma da trinca radial e  $\sigma_r$  é a tensão residual do espécime.

Como esse modelo foi desenvolvido para materiais maciços ele pode ser aplicado em revestimentos somente se o processo de trincamento radial não for influenciado pelo substrato no qual o filme está depositado.

### 2.6.2 Tenacidade à fratura: energia da curva projetada do lascamento do filme

Existem casos em que os métodos convencionais de determinação de tenacidade à fratura de materiais frágeis não podem ser usados. Nestes casos, é preciso recorrer a outros meios.

Li et al, em seu estudo [36,40], apresentaram uma nova metodologia para obter a tenacidade à fratura de filmes finos. Eles analisaram os mecanismos de fratura por nanoindentação e a relação entre o trincamento no filme e a descontinuidade em forma de degrau que é produzido na curva carga-profundidade.

A fig. 2.11. mostra um desenho esquemático dos 3 estágios de fratura por nanoindentação para um sistema filme/substrato, de acordo com Li [36,40].

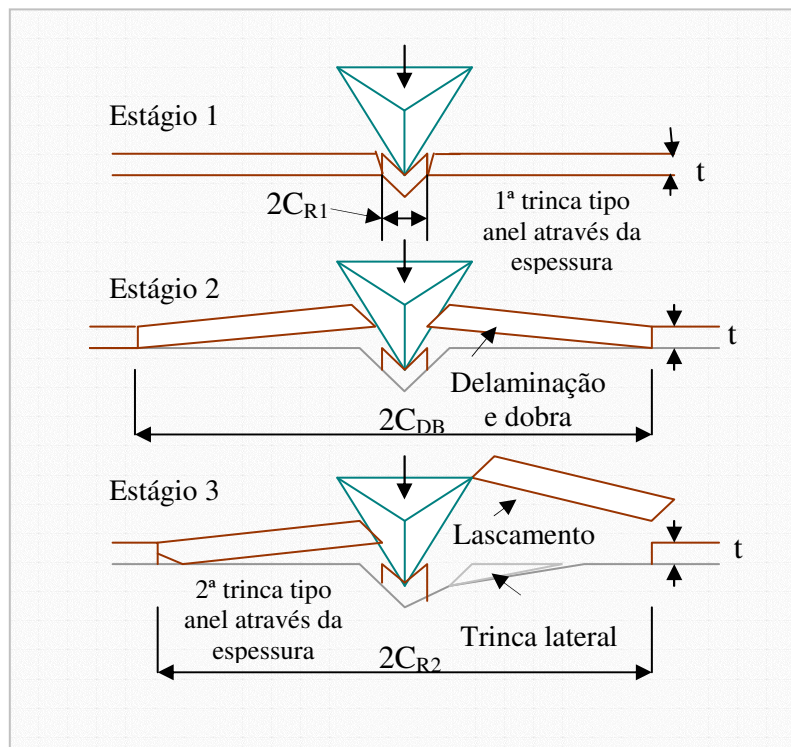


Figura 2.11. Representação esquemática dos estágios em fratura por nanoindentação para um sistema filme/substrato. No 1º estágio ocorre a formação da trinca em torno do penetrador; 2º estágio, a delaminação e arqueamento do filme; 3º estágio, ocorre o lascamento do filme. Este desenho esquemático foi inicialmente apresentado por [36,40].

Baseado neste estudo, três estágios de fratura por nanoindentação parecem existir:

(1) formação da 1ª trinca tipo anel (circular) através da espessura e em torno do penetrador (1º estágio); (2) delaminação e arqueamento do filme (2º estágio) ; (3) formação da 2ª trinca tipo anel e lascamento (3º estágio).

► O 1º estágio é devido a alta tensão trativa presente na área de contato, especialmente nos cantos do penetrador. Se o filme sob o penetrador é separado do corpo do filme na formação da 1ª trinca em forma de anel, um degrau surgirá na curva de carregamento.

► O 2º estágio é causado principalmente pela expansão lateral e tensão compressiva residual do material acomodado sob o penetrador. Quando essa diferença de tensão entre o filme e o substrato alcançar um valor crítico, ocorrerá delaminação e arqueamento do filme em torno da penetração (fig.2.11). Nesse evento nenhum degrau aparece na curva de carregamento, exceto uma pequena mudança na sua inclinação.

► No 3º estágio a fratura do filme é dominada principalmente pela alta tensão de curvatura, que age na região do filme presa ao substrato. Neste estágio, o filme em torno do penetrador está abaulado e, com o aumento da carga aplicada a altura do filme abaulado aumenta alcançando um valor crítico, resultando na formação da 2ª trinca tipo anel. Nesse momento ocorre o lascamento nas extremidades do filme abaulado (fig. 2.11), o qual origina a penetração rápida do penetrador em direção ao substrato formando um degrau na curva de carregamento.

Para caracterizar o fenômeno de formação do degrau na curva de carregamento, Li et al [36,40] consideraram a energia liberada no trincamento. A área sob a curva carga-profundidade é o trabalho feito pelo penetrador durante a deformação elasto-plástica do sistema filme/substrato. Entretanto, se ocorrer trincamento, parte da energia elástica armazenada no sistema será gasta para criar novas superfícies da trinca.

Na figura 2.12 é mostrado um desenho esquemático da curva carga-profundidade de indentação, na qual é observado um degrau durante o ciclo de carregamento.

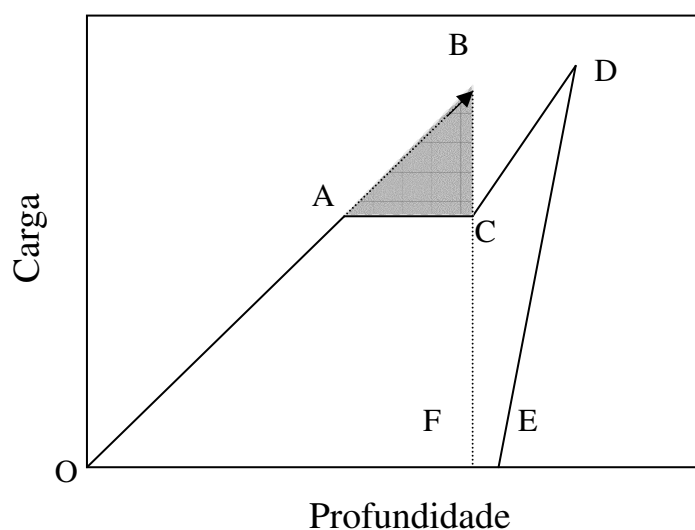


Fig. 2.12. Desenho esquemático de uma curva carga-profundidade, mostrando um degrau no ciclo de carregamento e a energia liberada associada [36]. No desenho, OACD representa a curva de carregamento; DE curva de descarregamento. A área ABC representa a energia armazenada para formar o lascamento do filme.

Na fig.2.12, a curva formada pelos segmentos OA, AC, CD, DE, representa uma curva completa de indentação. OACD representa a curva de carregamento enquanto DE representa a de descarregamento. Considerando somente a curva de carregamento OAC: se

a 2ª trinca tipo anel (responsável pelo deslocamento AC) através da espessura não ocorrer, pode ser entendido que OA seria estendida até OB até alcançar o mesmo deslocamento obtido em OC. Isto significa que a formação da trinca muda a curva de carregamento OAB para OAC.

Para o ponto B, a energia elástica armazenada no sistema filme/substrato seria OBF. Para o ponto C, a energia elástica armazenada no sistema filme/substrato seria OACF. Por essa razão, a energia armazenada na área ABC é a suposta energia gasta na geração da trinca (lascamento do filme). Ela é liberada como energia de deformação para formar a trinca tipo anel através da espessura do filme.

A taxa de energia liberada, isto é, a energia de deformação G liberada por unidade de área da trinca tipo anel através da espessura é dada pela eq. 2.12. Usando a equação 2.17, a qual apresenta uma relação entre G e  $K_{IC}$ , e o módulo elástico em estado de deformação plana, a tenacidade à fratura pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$K_{IC} = \left[ \left( \frac{E}{N(1-\nu^2)2\pi C_R} \right) \left( \frac{U}{t} \right) \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

onde  $2\pi C_R$  é a área no plano do filme, U a diferença de energia antes e após o trincamento, N é o número de áreas que apresentam lascamento e t é a espessura do revestimento. Os parâmetros podem ser vistos detalhadamente na seção 3.3.2 (procedimentos experimentais).

### **2.6.3 Tenacidade à fratura: energia medida pelo trabalho produzido no Trincamento**

Um método similar apresentado para estimar a tenacidade à fratura foi proposto por Toonder et al. e J. Malzbender e G de With [48,49] usando experimentos em revestimentos formados por sol-gel.

Esse método também correlaciona o fenômeno do lascamento com as energias envolvidas na penetração para calcular a tenacidade do filme. Para eles, o lascamento é precedido pelo crescimento da delaminação da trinca ao longo da interface entre o

substrato e o revestimento. A delaminação (separação entre o filme e substrato) ocorre gradualmente sem qualquer descontinuidade na curva de carga-descarga da indentação. Numa certa carga crítica, a delaminação do filme não continua, mas sim dobra em forma de arco ocorrendo uma trinca que se propaga em direção a superfície do filme. A trinca cresce ao longo de toda a periferia da área delaminada, removendo do substrato uma lasca do revestimento. No caso de um penetrador Berkovich, normalmente três lascas ocorrem quase simultaneamente. Durante a penetração as descontinuidades podem ser relacionadas à formação das lascas.

A tenacidade é estimada utilizando a energia dissipada durante a fratura. O trabalho aplicado durante o teste de penetração é definido como:

$$W = \int Pdh \quad (2.33)$$

Durante o carregamento, este trabalho é transformado em energia de deformação elástica ( $U_{el}$ ), energia dissipada devido a fratura ( $U_{fr}$ ), energia devido a deformação plástica ( $U_{pl}$ ), e energia térmica ( $D$ ), dando:

$$W = U_{el} + U_{fr} + U_{pl} + D \quad (2.34)$$

A energia elástica é reversível, portanto recuperada durante o descarregamento, enquanto que as outras contribuições são irreversíveis. Por essa razão, a energia dissipada durante o ciclo completo de carga-descarga é igual a  $W_D = U_{fr} + U_{pl} + D$  e é equivalente à área entre a curva de carregamento e descarregamento.  $D$  é desconsiderado em relação aos outros mecanismos de dissipação.

A energia dissipada é determinada em função da carga máxima de penetração, efetuando várias indentações aumentando a carga máxima aplicada em cada uma delas. Posteriormente a energia é determinada integrando a área entre as curvas de carga-descarga para cada indentação.

Consideremos o exemplo da figura 2.13, o qual mostra a energia total dissipada durante a indentação como uma função da carga máxima de indentação para revestimentos a partir do sol-gel [48,49]. O trincamento radial (t.r.) e a delaminação resultam em mudanças graduais, uma vez que essas trincas crescem gradualmente com o aumento da carga aplicada. O início da delaminação muda a inclinação da curva ( $W_D \times$  Carga). O lascamento resulta num salto rápido da energia dissipada durante a fratura. A energia é obtida determinando a diferença entre a  $W_D$  antes e após o lascamento do salto produzido.

É assumido que outros mecanismos dissipativos dão uma contribuição muito menor a  $W_D$  durante o evento do lascamento.

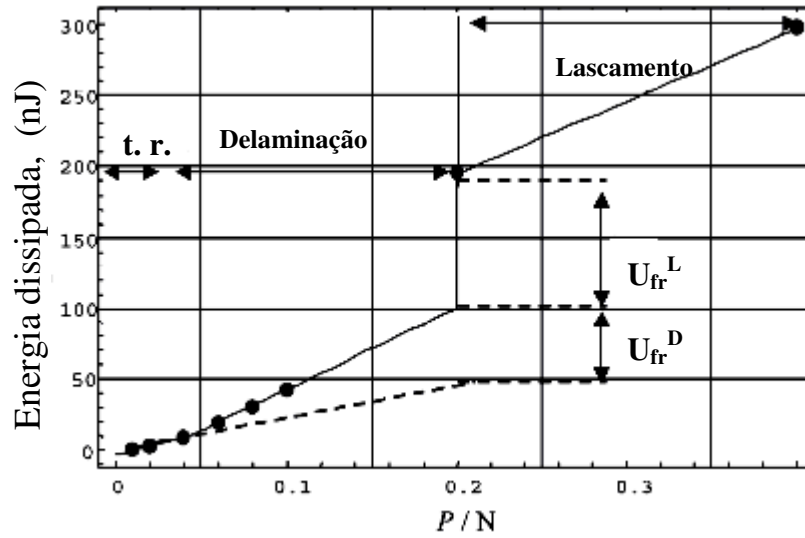


Figura 2.13. Energia dissipada irreversível ( $W_D$ ) como uma função da carga aplicada. Na figura t. r. significa trincamento radial [49].

A energia da fratura,  $\Gamma$  é então obtida dividindo  $U_{fr}^L$  (energia de fratura do lascamento) pela área da trinca criada no revestimento pelo lascamento. Isto leva a [48]:

$$\Gamma = \frac{U_{fr}^L}{N\pi t' C_d} \quad (2.35)$$

$C_d$ : diâmetro da delaminação

$N$ : número de áreas lascadas

$t'$ : espessura efetiva do revestimento

Quando a trinca não se propaga perpendicularmente à interface,  $t'$  é igual à espessura do revestimento  $t$  dividido por  $\sin(\theta)$ , onde  $\theta$  é o ângulo médio do lado lascado. Estes parâmetros podem ser vistos detalhadamente na seção 3.3.2 (procedimentos experimentais).

A tenacidade à fratura do revestimento é obtida com a equação:

$$K_{IC} = \sqrt{E' \Gamma} \quad (2.36)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade obtida pela técnica de nanoindentação em baixas cargas e  $E' = E/(1-\nu^2)$  para o estado de deformação plana.

## 2.7 Efeito da Tensão Residual Interna

Fraturas podem ocorrer sob a influência de tensão aplicada ou pré-existente, sendo esta conhecida como tensão residual interna. Elas podem ser compressiva ou trativa. A diferença entre elas está no modo de fratura.

Muitas vezes as tensões são induzidas nos filmes durante o processo de deposição, as quais podem aumentar ou diminuir a resistência à fratura do mesmo. Na figura 2.14 é mostrada uma configuração esquemática do sistema filme/substrato sendo penetrado durante o teste de nanoindentação. A partir desta configuração, com o aumento da carga aplicada, ocorre o lascamento do filme.

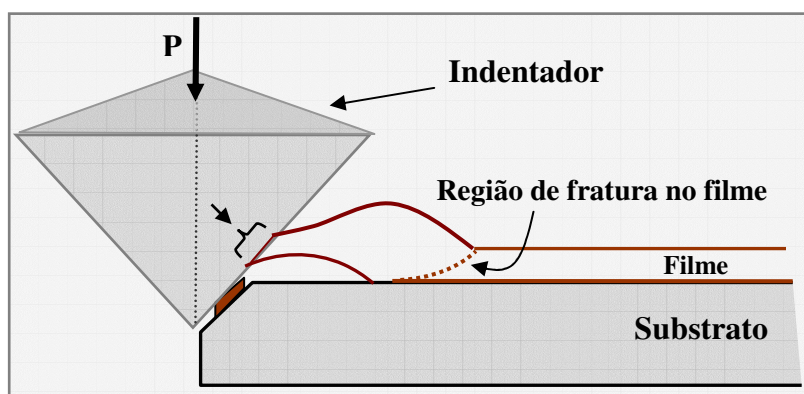


Figura 2.14. Ilustração esquemática mostrando parte do filme descolado do substrato (delaminado) suportando o penetrador no local confinado pela chave indicada pela seta. A linha pontilhada representa o suposto local da fratura do filme através da espessura.

O estágio de configuração do sistema filme substrato mostrado na fig. 2.14 corresponde ao 2º estágio mostrado na figura 2.11, no qual ocorre a delaminação do filme (o filme é separado do substrato). Como a tensão compressiva favorece o descolamento e levantamento do filme (delaminação) [79,80] a energia elástica que estava armazenada no filme devido a tensão residual foi liberada durante a formação da delaminação.

Na configuração apresentada na fig. 2.14 o filme já está livre do substrato e portanto livre de tensão residual interna. Sendo assim, os valores de tenacidade à fratura calculados neste trabalho não seriam afetados pela tensão compressiva apresentada nos filmes, já que as tensões internas não estão mais atuando na parte do filme que vai sofrer lascamento através da espessura.

Outra situação indicada na figura 2.14 é a região de contato entre o filme e o penetrador (região confinada pela chave e indicada pela seta). Naquela região o filme não



está colado ao penetrador, podendo deslizar pela superfície do mesmo. Portanto, a adesão nessa região de contato é considerada desprezível.

## 2.8 Estrutura e processos de deposição em filmes finos

### 2.8.1 Formas do Carbono

O carbono é encontrado na natureza na forma cristalina [1]. Carbono cristalino inclui grafite, diamante e a família dos fulerenos, fig.2.15. O grafite é formado por planos paralelos de anéis com 6 átomos de carbono com ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ ; exibe excelentes propriedades de lubrificação. No diamante, os átomos de carbono estão ligados apenas com ligações  $sp^3$  na forma tetraédrica. Já os fulerenos são uma forma molecular de carbono puro com uma rede finita e com uma estrutura não planar.

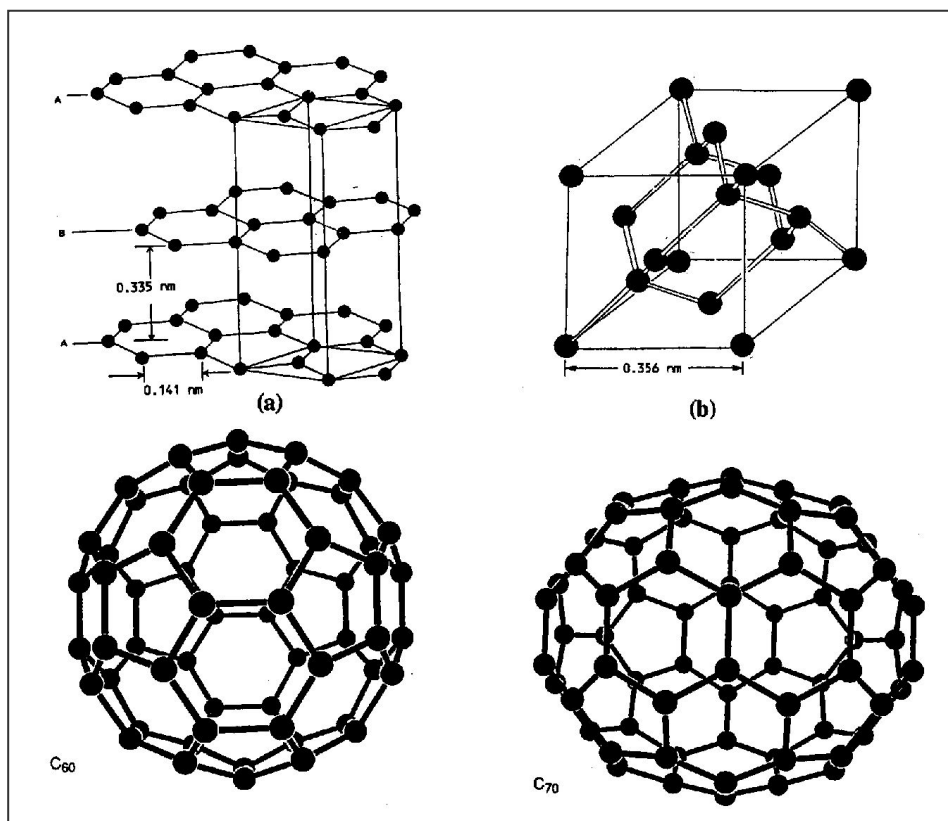


Fig.2.15. Estrutura das três formas conhecidas de carbono cristalino. Em (a), estrutura hexagonal do grafite; em (b) estrutura cúbica de face centrada modificada (cfc), duas redes (cfc) interpenetrantes deslocadas por um quarto da diagonal do cubo, de diamante. Em (c),

As hibridizações formadas pelos átomos de carbono são constituídas por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ), em direções bem determinadas. A hibridização  $sp^3$  é constituída por 4 ligações covalentes, sendo uma combinação linear dos estados  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , possuindo simetria tetragonal com ângulos de  $109^\circ$  entre cada ligação. Neste caso, cada ligação é denominada de sigma ( $\sigma$ ). Nesta situação, cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros quatro elementos.

Na situação de hibridização  $sp^2$  existem 3 ligações  $\sigma$  no plano, resultado de uma combinação linear dos estados  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ , com ângulos de  $120^\circ$  entre cada ligação. Além dessas, ocorre a formação de um estado  $\pi$  (orbital  $p_z$ ) perpendicular ao plano formado pelas ligações  $\sigma$ .

Na hibridização  $sp$  existem duas ligações  $\sigma$  formadas por combinações lineares de estados  $s$ ,  $p_x$  e duas ligações  $\pi$  formadas pelos estados  $p_y$  e  $p_z$ . Os átomos do plano basal estão ajustados trigonalmente e apresentam ligações (covalente) com três átomos de carbono vizinhos usando orbitais híbridos  $sp^2$  [65, 66].

O carbono também pode ser encontrado na forma amorfa. Nos últimos anos filmes finos de carbono amorfo (a-C) e carbono amorfo hidrogenados (a-C:H), conhecidos como (DLC), têm sido extensivamente estudados por apresentarem propriedades parecidas com as do diamante (apesar de possuírem baixas concentrações de ligações  $sp^3$ ). Dentre elas, alta dureza, resistência ao desgaste, inércia química, além de boas propriedades térmicas e ópticas. Outra aplicação, a qual está sendo considerada emergente, é na produção de sistemas microeletromecânico (MEMS) [2,3].

### ***2.8.2 Passos e processos de produção de filmes***

Filmes finos são depositados sobre materiais maciços chamados de substratos. Ao todo, o processo de produção de filmes finos contém quatro ou cinco passos sequenciais, como esquematizado na fig. 2.16.

A fonte do material que forma o filme pode ser um sólido, líquido, vapor, ou gás. Materiais sólidos necessitam ser vaporizados para serem transportados até o substrato. Estes métodos são categorizados como PVD (physical vapor deposition). Os processos de produção de filmes finos que usam gases como materiais fonte são categorizados como

CVD (chemical vapor deposition). Tanto em PVD quanto em CVD, a taxa de abastecimento e a contaminação são os maiores problemas do material fonte.

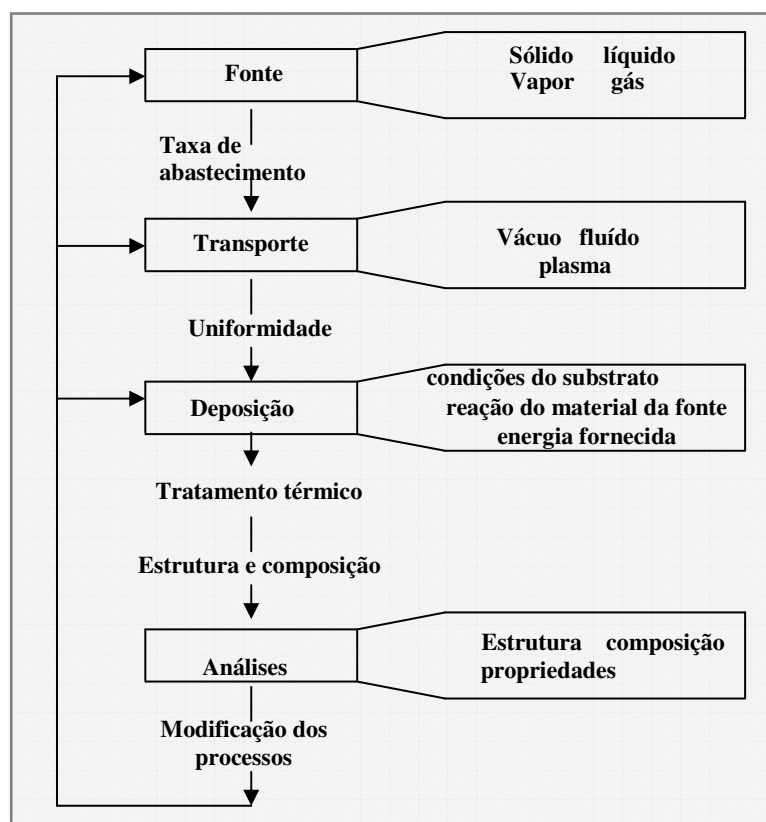


Figura 2.16. Passos sequenciais do processo de produção de filmes finos [67].

No passo do transporte, o maior problema é a taxa de uniformidade alcançada sobre a área do substrato. Os fatores que afetam esta uniformidade são muito diferentes, dependendo se o meio de transporte é um alto vácuo ou um fluido (gasoso).

No alto vácuo, moléculas viajam da fonte até o substrato em linhas retas e a taxa de uniformidade alcançada é determinada pela geometria. Por outro lado, num fluido existem muitas colisões entre as moléculas e a taxa de uniformidade é determinada pelo fluxo do gás padrão e pela difusão das moléculas da fonte através de outros gases presentes.

Muitos processos de deposição de filmes finos operam em plasma, que é tido como um terceiro meio de transporte. Plasma é um gás parcialmente ionizado e, muitas vezes, considerado como o quarto estado da matéria. É um gás constituído de partículas carregadas positiva e negativamente, em proporção tal que a carga total é zero. Devido a presença de partículas carregadas o plasma é um gás condutor.

O terceiro passo no processo de produção de filmes é a deposição do filme sobre a superfície do substrato. O mecanismo de deposição é determinado pelos fatores material

fonte e transporte e pelas condições na superfície de deposição, que incluem: condições de superfície do substrato, reação do material fonte alcançada e a energia fornecida.

As condições de superfície do substrato incluem rugosidade, nível de contaminação e grau de ligação química com o substrato. O fator reação do material fonte se refere à probabilidade de encontrar moléculas que reagem com a superfície e tornam-se incorporadas ao filme.

Estes três fatores de deposição determinam a composição e estrutura do filme depositado, e, a estrutura e composição, por vez, determinam as propriedades dos filmes [67]. Muitos processos de deposição de filmes são otimizados, usando medidas das propriedades chaves como função de variáveis nos processos, principalmente nos três primeiros passos da deposição.

O passo final no processo de deposição é a análise do filme. Esta consiste de medidas daquelas propriedades que são importantes para a aplicação dos filmes [67].

### **2.8.3 Estrutura e formação de filmes**

#### **2.8.3.1 Nucleação e crescimento**

A formação de filmes envolve os processos de nucleação e crescimento [38]. Durante os estágios iniciais de sua formação, um número suficiente de átomos ou moléculas condensa e se fixa no substrato de forma permanente. Em muitos filmes os eventos iniciais ocorrem no estágio de nucleação. Embora sejam numerosas as investigações com microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução centradas nos estágios iniciais de formação do filme, ainda é duvidosa a existência de demarcação clara de nucleação entre o final e o início do crescimento do núcleo.

Logo após a exposição do substrato ao vapor incidente, é observada uma distribuição uniforme e móvel de pequenas ilhas. Neste estágio, os átomos que atingem o substrato reúnem-se formando grupos de átomos (clusters) que crescem de tamanho, enquanto, a densidade das ilhas é rapidamente saturada. No próximo estágio, as ilhas se fundem pelo fenômeno de coalescência, a qual continua até que uma rede ligada por canais seja desenvolvida. Com a continuação da deposição os canais se reduzem deixando para trás vazios isolados. Estes eventos ocorrem nos primeiros estágios de deposição, tipicamente nas primeiras centenas de angstrom de espessura do filme.

As muitas observações de formação de filme são indicadas por três métodos básicos de crescimento, os quais estão ilustrados na fig.2.17.

No modo (1), chamado de Ilha ou Volmer-Weber, o crescimento ocorre quando grupos de átomos (clusters) estáveis menores nucleiam sobre a superfície do substrato, crescendo em três dimensões para formar as ilhas sem recobrir o substrato completamente. Isto ocorre porque os átomos ou moléculas depositados estão mais fortemente ligados, uns com os outros do que com os átomos do substrato. Sistemas de metais sobre isoladores e substratos de mica e grafite exibem este modo de crescimento.

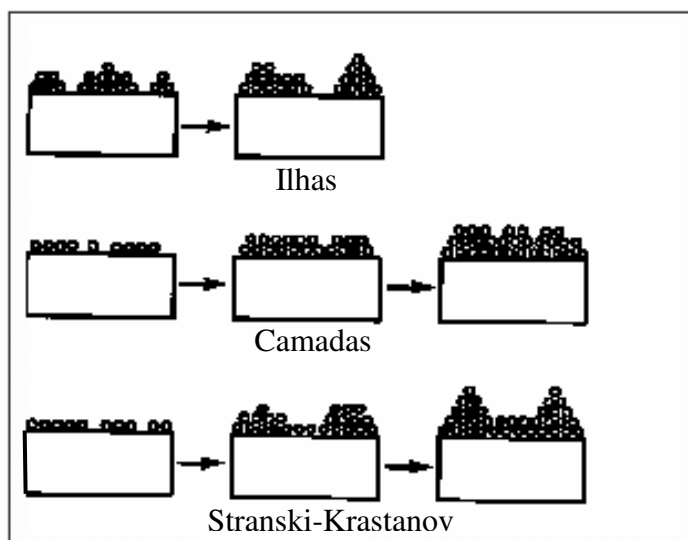


Figura. 2.17. Modos básicos de crescimento de filmes finos. Modo (1), chamado de Ilha ou Volmer-Weber; modo (2), chamado de camadas ou Frank-van der Merwe; modo (3), chamado de Stranski-Krastanov [38].

No modo (2), chamado de camada ou Frank-van der Merwe, ocorre o recobrimento do substrato como um todo, crescendo camada por camada. Neste modo de crescimento os átomos estão mais fortemente ligados ao substrato do que uns com os outros. Crescimento epitaxial de cristais simples de filmes semicondutores é o exemplo mais importante deste modo de crescimento.

No modo (3), chamado de Stranski-Krastanov (S.K.), o mecanismo de crescimento é uma combinação intermediária dos modos já mencionados. Após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento das camadas subsequentes tornam-se desfavoráveis e formam ilhas. Este modo de crescimento é muito comum e tem sido observado em sistemas metal-metal e metal-semicondutores [28].

### 2.8.4 Técnicas de deposição e suas características

Existem muitos processos que podem ser utilizados na produção de filmes de carbono amorfo. Os processos de deposição descritos aqui foram utilizados por vários pesquisadores, os quais foram mencionados por B. Bhushan em seu artigo de revisão [2], no qual foram apresentados os dados de revestimentos depositados por arco catódico (FCA), deposição por feixe de íons (IBD), ressonância eletrônica ciclotrônica (ECR-CVD), vaporização anódica (DC sputtered) e deposição de vapores químicos estimulada a plasma (PE-CVD). A tabela 2.1 apresenta um resumo destas técnicas e suas características.

Tabela 2.1. Resumo de algumas técnicas de deposição e algumas características apresentadas dos vários revestimentos de DLC. Dados obtidos em [3]

Técnicas de deposição	Processos	Taxa de deposição (nm.s <sup>-1</sup> )	Algumas Características apresentadas
Deposição por arco catódico (FCA)	Íons energéticos de C produzidos por uma descarga em arco entre o cátodo de grafite e o ânodo aterrado.	0,1 à 1	Alta taxa de sp <sup>3</sup> a-C Em substratos isolantes Possuem baixa adesão Baixa taxa de deposição Alta tensão residual*
deposição por feixe de íons (IBD)	Um feixe de íons/átomos de C produzidos a partir de um alvo de grafite ou uma fonte de gás são acelerados até o substrato.	0,1 à 1	Baixa taxa de deposição a-C:H
ressonância eletrônica ciclotrônica (ECR-CVD)	Íons de hidrocarbonetos, produzidos por decomposição do plasma de um gás precursor na presença de um plasma em ressonância ciclotron do elétron.	1 à 10	Alta taxa de deposição Baixa temperatura Alta qualidade dos filmes depositados a-C:H Alto custo do equipamento
vaporização anódica DC/Sputtering	O revestimento de C é depositado por partículas que são arrancadas de um alvo de grafite por íons de um plasma gerado de Ar.	1 à 10	a-C:H Apresenta menor valor de dureza* (H)
deposição de vapores químicos estimulada a plasma (PECVD)	Um plasma é gerado (r.f., DC) formando íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme	1 à 30	a-C:H Baixa temperatura Boa cobertura do degrau Geralmente contém hidrogênio até 50%.

- Quando comparado com valores obtidos das outras técnicas citadas na tabela.

Apesar de muitos métodos de deposição terem sido desenvolvidos, incluindo os apresentados na tabela 2.1, é muito comum se depositar filmes de (a-C:H) a partir de gases hidrocarbonetos, pela técnica de PECVD. Além das características desta técnica já apresentadas no quadro, a exatidão e facilidade de aplicação da tensão de autopolarização ( $V_b$ ), características que podem melhorar as propriedades dos filmes, são outros fatores que contribuirão para tornar esta técnica uma das mais populares usadas nos laboratórios para produzir filmes de (a-C:H). Mais detalhes desta técnica serão apresentados no capítulo seguinte.

## **CAPÍTULO III**

### **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, desde a preparação inicial do material do substrato até os processos usados na produção e na caracterização mecânica das amostras.

#### ***3.1 Produção das amostras***

Os trinta e seis filmes de Carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) iniciais utilizados neste trabalho foram depositados por alunos de iniciação científica orientados pelo Professor Carlos A. Achete no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM (Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) na COPPE (Coordenação de Programas de Pós Graduação em Engenharia), UFRJ/Rio de Janeiro.

Para a determinação da tenacidade à fratura novas amostras de filmes de (a-C:H) a partir do gás 1,3 butadieno e 1- buteno foram depositadas no laboratório acima citado.

##### **3.1.1 Gás e condições de operação**

Três tipos de gás orgânico foram escolhidos e utilizados na fabricação das amostras neste trabalho: o 1-butenos e o 1,3-butadieno e metano. Duas pressões de trabalho foram utilizadas no processo de deposição dos filmes, 2 e 8 Pa.

Os filmes foram produzidos nas seguintes tensões de autopolarização: -60 V, -120 V, -200 V, -250 V, -370 V e -400 V.

##### **3.1.2 O equipamento utilizado**

Os filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) foram depositados sobre substratos de Si (100) pela técnica de deposição por plasma conhecida como CVD (Chemical vapour deposition) por descarga luminescente (“glow discharge”) de radiofrequência (r.f. -PECVD). Na fig.3.1 está ilustrado esquematicamente o sistema de deposição no qual foram produzidos os filmes.



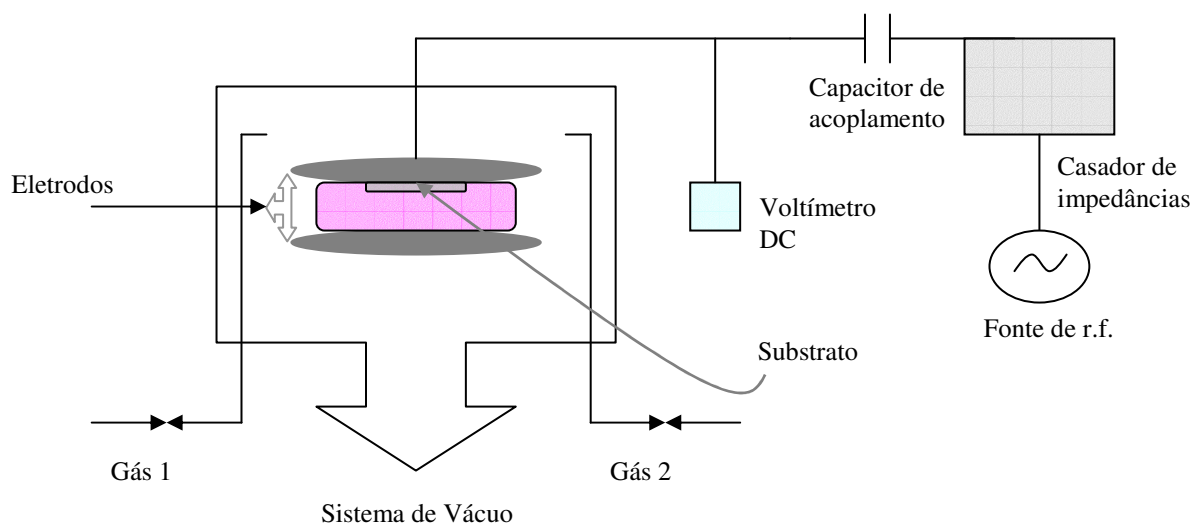


Fig. 3.1. Ilustração esquemática do reator tipo diodo utilizado para deposição de filmes por plasma.

Ao se introduzir o gás no reator a uma pressão adequada e aplicando-se radiofrequência no eletrodo (cátodo), forma-se um plasma, sendo gerados íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme. Este reator mostrado esquematicamente na fig. 3.1 pode ser visto na imagem da fig. 3.2.



Fig. 3.2. Fotografia do sistema utilizado para deposição dos filmes. Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM / COPPE/UFRJ/Rio de Janeiro [68].

O sistema utilizado é da Varian, com acoplamento capacitivo excitado por radiofrequência. Consiste basicamente de uma câmara de vácuo de tipo campânula onde

estão montados dois eletrodos de aço inoxidável, planos e paralelos, de aproximadamente  $370 \text{ cm}^2$  de área e espaçados entre si de 3,5 cm. O eletrodo superior (cátodo), onde o substrato está montado é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz, enquanto o eletrodo inferior (ânodo) é aterrado.

A admissão dos gases se inicia após ser alcançada a condição de limpeza do sistema pelo estabelecimento de uma pressão de base, obtida através de um sistema combinado de uma bomba de vácuo mecânica e uma difusora. Inicia-se a admissão controlada do gás até atingir a pressão desejada. Nesse momento a fonte é acionada até uma potência associada à tensão de autopolarização  $V_b$  (“self bias”) escolhida. A partir deste evento o tempo de deposição é medido.

### **3.1.2 Preparação e montagem do substrato**

Os substratos utilizados para deposição foram Si (100) contendo uma camada natural de óxido de Si. As dimensões do substrato utilizado foram de (2 cm x 1 cm x 0,6 mm). Na preparação dos substratos para a deposição, eles foram limpos mecanicamente com papel macio e, posteriormente, foram submetidos em banho de ultra-som com isopropanol durante 25 minutos, sendo em seguida secos com gás nitrogênio.

Os substratos foram fixados no catodo através de uma peça metálica. Sobre e numa das extremidades do substrato foi colocado um pedaço de Si de aproximadamente  $\frac{1}{4}$  da área total do substrato com a finalidade de produzir um degrau, formado pelo filme, para possibilitar a medida da espessura.

### **3.1.4 Processo de deposição**

Após a montagem do substrato a câmara é fechada e inicia-se a formação do vácuo, primeiramente com bomba mecânica até atingir uma pressão aproximada de  $10^{-2}$  Torr. Em seguida é ligada a bomba difusora, permanecendo as duas bombas ligadas até atingir a pressão de base utilizada, a qual foi de  $10^{-5}$  Torr. Após este procedimento, iniciou-se a admissão controlada do gás 1,3butadieno, de modo a estabilizar a pressão total da câmara em 8 Pa (quando a pressão escolhida para deposição foi 8 Pa) e 2 Pa (quando o filme foi produzido na pressão de 2 Pa), a qual já tinha sido previamente escolhida. Logo após é ligada a fonte até uma potência associada à tensão de autopolarização,  $-V_B$  (V), (self bias)

desejada, iniciando a deposição. Nesse momento inicia-se também a contagem do tempo. Tanto a pressão do reator quanto o potencial de autopolarização devem ser mantidos constantes durante o tempo em que o substrato permanece exposto ao plasma.

Terminado o tempo previamente estipulado a fonte é desligada, sendo que o gás continua fluindo por alguns minutos até a válvula de entrada do gás ser fechada. Posteriormente, uma das válvulas do reator é aberta deixando entrar ar da atmosfera através dela, desfazendo o vácuo. Em seguida, ocorre a abertura da câmara e a retirada do substrato com o filme depositado.

### **3.2 Medida da espessura e tensão residual dos filmes**

As medidas das espessuras dos filmes de carbono amorfo depositados foram obtidas por perfilometria de contato utilizando o aparelho, marca Dektak II, através de um degrau produzido no substrato de Si durante o processo de deposição. A tensão residual (interna) desenvolvida durante a deposição dos filmes foi estimada, medindo-se o parâmetro de curvatura  $\delta$  da amostra, a partir da varredura de 10 mm (L) feita do perfil da superfície, por perfilometria, utilizando-se o mesmo perfilômetro. Foram feitas três varreduras para cada filme.

A tensão residual interna desenvolvida durante o crescimento dos filmes foi obtida através da equação de Stoney [38].

$$\sigma = \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot \frac{\delta}{L^2} \quad (3.1)$$

Na equação acima,  $\delta$  é o parâmetro de curvatura do filme obtido no perfilômetro, L é a distância varrida,  $E_s$  e  $\nu_s$  são, respectivamente, o módulo elástico e a razão de Poisson do substrato utilizado e  $t_s$  e  $t_f$  são as espessuras do substrato e do filme, respectivamente.

### **3.3 Caracterização Mecânica dos filmes**

A caracterização mecânica consiste em estimar os valores das propriedades elásticas e plásticas dos filmes.

### 3.3.1 Módulo elástico e Dureza

As grandezas módulo elástico e dureza dos filmes produzidos com as seis tensões de autopolarização bias foram obtidas em função da profundidade de penetração, diretamente através de experimentos de indentação. O equipamento utilizado nos testes foi um Nano Indenter<sup>®</sup> XP da MTS<sup>®</sup> com capacidade máxima de carga de 400 mN, utilizando a técnica da nanoindentação, a qual está descrita na seção 2.5, e o método descrito por Oliver e Pharr [3].

Os ensaios foram realizados utilizando carga máxima de 400 mN e oito ciclos de carga-descarga. Os testes foram realizados em atmosfera e temperatura ambientes, ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) utilizando uma ponta Berkovich de base piramidal. Foram realizados nove testes de indentação para cada filme depositado numa determinada  $V_b$  aplicada. Durante o ciclo de indentação foi utilizado o tempo de 15 s (tempo para carregamento), 15 s (tempo para descarregamento) sendo que, entre o ciclo de carregamento e de descarregamento, a carga foi mantida constante por um período de 10 s.

### 3.3.2 Tenacidade à fratura

Para o estudo da tenacidade à fratura dos filmes foram conduzidos ensaios de nanoindentação utilizando as pontas Berkovich e canto de cubo. Ela foi obtida com base na equação 2.32, quando foi utilizado o modelo proposto por Li et al. [36,40], e nas equações 2.35 e 2.36, quando o modelo utilizado para tal foi o proposto por Toonder et al. e J. Malzbender e G de With [48,49]. Os modelos propostos e citados acima estão descritos nas seções 2.62 e 2.63.

Para a eq. 2.32, a energia é obtida da área entre a linha extrapolada e o degrau produzido na curva de carregamento. Para a eq. 2.35, a energia é obtida da diferença entre a energia dissipada antes e após o lascamento do filme.

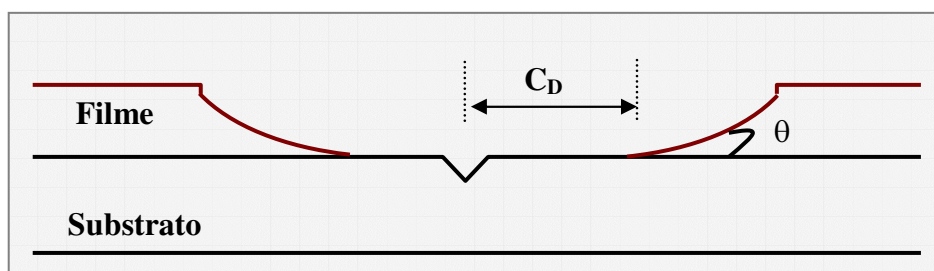


Figura 3.3. Representação esquemática do perfil do lascamento obtido durante indentação. O parâmetro  $C_D$  indica o diâmetro da delaminação.  $\theta$  é o ângulo do lado lascado do filme.

As análises das fraturas foram feitas das curvas obtidas durante os testes de indentação e o parâmetro  $C_D$  foi medido usando ferramenta eletrônica (Image Tool) das micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura das fraturas. Um desenho esquemático do perfil do lascamento devido a indentação é mostrado na figura 3.3 indicando o parâmetro  $C_D$ .

O fato da trinca não se propagar perpendicularmente à interface filme/substrato,  $t'$  é igual a espessura do revestimento  $t$  dividido por  $\sin(\theta)$ , onde  $\theta$  é o ângulo médio do lado lascado.

O ângulo médio do lado lascado do filme,  $\theta$ , foi obtido através da análise do perfil da micrografia, o qual pode ser obtido através de microscopia de força atômica da impressão da indentação, como mostrado na figura 3.4. Os traços sobre as trincas estão associados com o perfil ao lado da imagem.

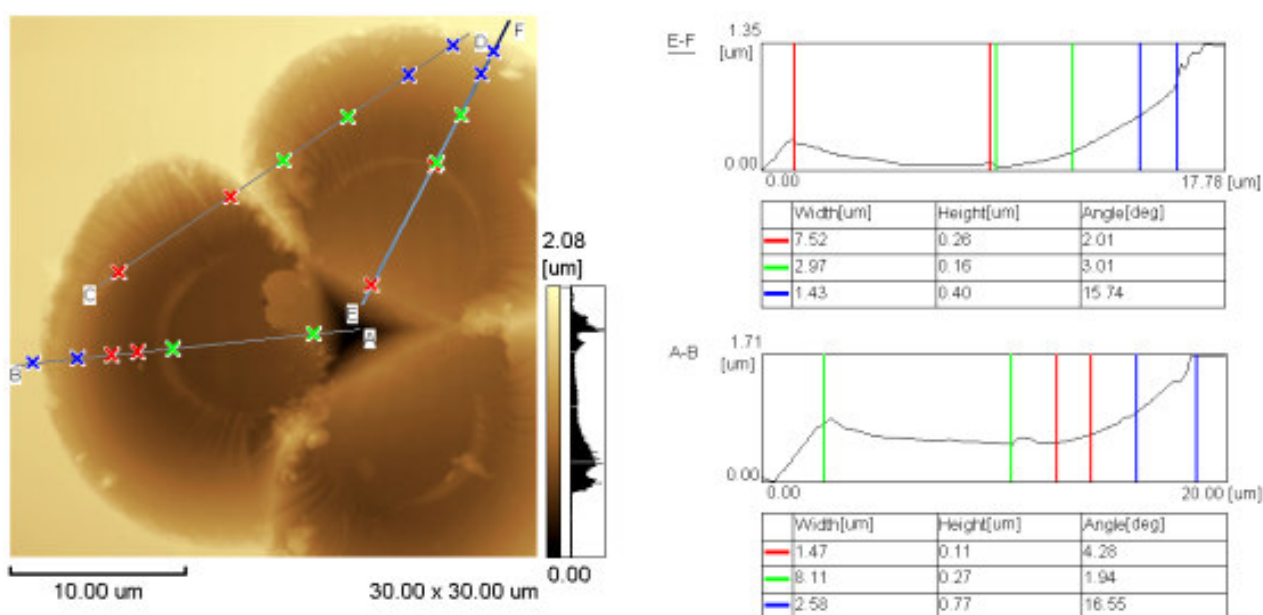


Figura 3.4. Microscopia de força atômica de nanoindentação em filmes de (a-C:H). Cada traço sobre as trincas está associado com o perfil ao lado da imagem. A ponta utilizada para fraturar o filme foi Berkovich.

### 3.4 Processos de fraturas induzidas por nanoindentação

Alguns eventos de fraturas são facilmente detectados diretamente da curva de carregamento ( $P \times h$ ). Na sua grande maioria eles se manifestam através de degraus na curva de carregamento produzindo grandes discontinuidades abruptamente durante o teste de nanoindentação. Outros eventos como trincamentos através da espessura do filme, são

mais difíceis de detectar, uma vez que eles produzem somente pequenas descontinuidades na curva de carregamento. Dessa maneira, podem ser melhor detectadas na derivada da curva de carregamento ( $dP/dh$ ) [42].

Sendo assim, o propósito desta análise é localizar as descontinuidades na curva de carregamento e na sua derivada a fim de relacioná-las com os eventos de fraturas, trincamento através da espessura do filme, delaminação, lascamento e trinca como anel em torno do penetrador.

Os testes de indentação nos filmes foram realizados num Nano Indenter<sup>®</sup> XP da MTS<sup>®</sup>. A ponta utilizada durante os testes foi uma ponta de diamante com geometria do canto de um cubo, utilizando carga máxima de 50 e 400 mN. Durante a indentação ocorrem três estágios: carregamento, manter o penetrador em carga máxima e descarregamento. Os tempos utilizados nesses três estágios foram 15 s, 10 s e 15 s, respectivamente. Foram realizados seis testes para cada sistema filme/substrato.

### **3.5 Microscopias utilizadas**

Os ensaios produzidos por nanoindentação são tidos como sendo não destrutivos, uma vez que eventos de fratura e impressão residual, produzidas nas superfícies indentadas não podem ser vistos sem a devida ampliação das indentações. As trincas produzidas foram observadas utilizando Microscopias ótica, eletrônica de varredura e de força atômica.

#### **3.5.1 Microscopia Ótica**

As micrografias óticas utilizadas neste trabalho foram obtidas do microscópio ótico acoplado ao Nanoindentador (laboratório de Propriedades Nanomecânicas-UFPR).

#### **3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens com alta magnificação (até 300.000 vezes) e alta resolução. Basicamente, é gerado um feixe de elétrons com cerca de 20 KeV, o qual é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena

região da mesma. Elétrons secundários com cerca de 50 eV são capturados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela. Neste estudo foi utilizado para a aquisição de imagens o MEV (JEOL Modelo-JSM-6360 LV) instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e o MEV (Philips Modelo- XL30) instalado no Laboratório de ensaios microscópicos e mecânicos do LACTEC. As amostras já indentadas foram recobertas com uma camada condutora (metalização). Posteriormente foram introduzidas na câmara de amostra para que ocorra o processo de aquisição de imagem.

### **3.5.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)**

Utilizou-se o microscópio de força atômica SPM-9500J3 da Shimadzu existente no DF-UFPR. Este microscópio varre a superfície da amostra utilizando um micro-sensor (ponta) que gera um sinal em 3-D da superfície da amostra (imagem topográfica). O controle preciso da varredura é feito através de um sistema piezo-elétrico, o qual desloca a amostra em um plano (x, y) utilizando uma programação pré-determinada. A interação da ponta com a superfície da amostra é medida através da deflexão de uma haste a qual é realizada usando um feixe de laser e um fotodetector. Esta deflexão fornece a distância entre o sensor e a superfície da amostra permitindo o traçado topográfico desta. Existem dois modos de varredura para obtenção da imagem. No modo contato, uma determinada força é aplicada na haste forçando-o a entrar em contato mecânico com a superfície da amostra. No momento do contato com a superfície uma força repulsiva entre a ponta e a superfície é criada e vai permitir a utilização desta como parâmetro de realimentação da altura da amostra, enquanto que a ponta varre a superfície obtendo imagens. No modo dinâmico, ideal para obtenção de imagens de superfícies onde o modo contato poderia resultar em degradação da amostra, a ponta do microscópio é levada a oscilar perto da sua frequência de ressonância. O decréscimo na sua amplitude de oscilação quando a ponta se aproxima da amostra é utilizado como parâmetro de realimentação para obter a morfologia da superfície.

Utilizou-se o microscópio de força atômica principalmente para realizar o perfil das indentações, donde foram obtidas informações necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

### PROPRIEDADES MECÂNICAS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da taxa de deposição, tensão residual, dureza e módulo elástico dos testes realizados em trinta e seis filmes de (a-C:H). Cada um foi obtido usando uma combinação diferente de parâmetros variados durante a deposição dos filmes. Os parâmetros variados foram: o tipo de gás, a pressão e a tensão de autopolarização  $V_b$ .

#### 4.1 TAXA DE DEPOSIÇÃO E ESPESSURA DOS FILMES DE (a-C:H)

As espessuras dos filmes utilizados neste trabalho foram medidas por perfilometria a partir de um degrau formado no filme durante o processo de deposição. A taxa de deposição é obtida através do quociente entre a espessura do filme e tempo utilizado durante a deposição. A tabela 4.1 contém os parâmetros para cada filme de (a-C:H) estudado: tensão de autopolarização ( $V_b$ ), espessura (t), taxa de deposição (R), gases e pressões utilizadas.

Tabela 4.1. Tensão de autopolarização ( $V_b$ ), espessura (t), taxa de deposição (R), gases e pressões dos filmes.

$V_b$ (V)	1,3 Butadieno				1- Buteno				Metano			
	2 Pa		8 Pa		2 Pa		8 Pa		2 Pa		8 Pa	
	t ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	t ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	t ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	t ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	t ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	t ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\text{nm.s}^{-1}$ )
-60	0,30	0,08	0,50	0,12	1,16	0,09	1,10	0,14	0,62	0,03	0,35	0,04
-120	1,17	0,24	1,36	0,47	0,83	0,11	1,00	0,25	0,79	0,05	0,54	0,06
-200	0,50	0,32	1,30	0,90	1,02	0,21	1,12	0,47	1,01	0,08	0,66	0,11
-250	1,05	0,44	1,16	1,14	0,75	0,20	1,07	0,56	1,13	0,12	0,69	0,14
-370	0,95	0,55	1,30	1,80	1,03	0,38	1,02	0,81	1,00	0,14	0,80	0,25
-400	0,90	0,58	1,25	1,90	1,03	0,43	1,50	0,63	0,94	0,16	0,83	0,27



As figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados das medidas da taxa de deposição dos filmes de (a-C:H) como uma função da tensão de autopolarização,  $V_b$ . Na figura 4.1 a taxa de deposição é mostrada para os gases 1,3 butadieno, 1-buteno e metano quando a pressão utilizada na câmara foi de 2 Pa. A taxa de deposição aumenta proporcionalmente com o aumento de  $V_b$  para os três diferentes gases usados. Quando o gás usado é o metano a taxa de deposição varia entre 0,03 e 0,16  $\text{nm.s}^{-1}$ . Para o 1,3 butadieno e 1-buteno, os valores são variados entre 0,08 a 0,58  $\text{nm.s}^{-1}$ , aproximadamente. Para esses filmes as taxas de deposição são maiores quando comparadas com aquelas medidas para o gás metano para as diferentes  $V_b$  usadas.

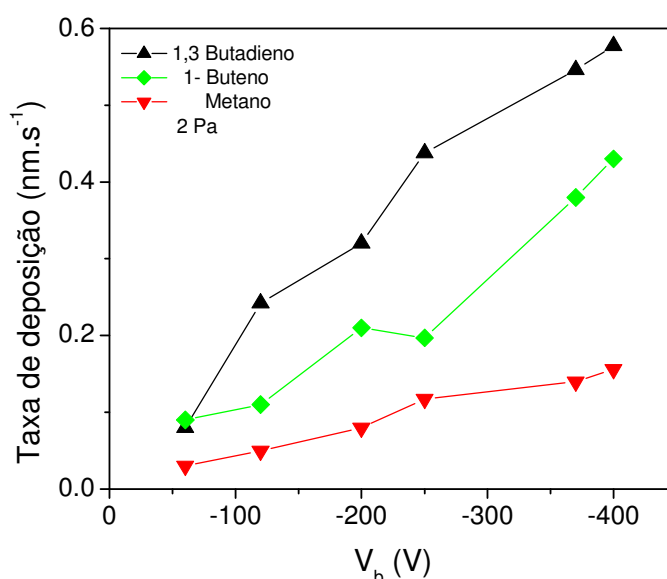


Figura 4.1. Taxa de deposição dos filmes de (a-C:H) como função da tensão de autopolarização ( $V_b$ ) para três diferentes gases: 1,3 butadieno; 1- buteno; metano. A pressão de câmara foi de 2 Pa.

Na figura 4.2 é apresentado o gráfico para a taxa de deposição dos mesmos gases mostrados na figura 4.1, para pressão na câmara de 8 Pa. As curvas são similares às aquelas obtidas a 2 Pa. A taxa de deposição aumenta proporcionalmente com a tensão  $V_b$  aplicada para os três diferentes gases usados. Para o metano a taxa de deposição variou entre 0,04 e 0,27  $\text{nm.s}^{-1}$ . Para o gás 1-buteno os valores variaram entre 0,14 to 0,81  $\text{nm.s}^{-1}$  e para o 1,3 butadieno entre 0,12 e 1,9  $\text{nm.s}^{-1}$ . Neste caso, quando a pressão da câmara é 8 Pa, a taxa de deposição em função da  $V_b$  aplicada é maior quando comparado com aquela dos filmes de (a-C:H) depositados numa pressão de 2 Pa da câmara.

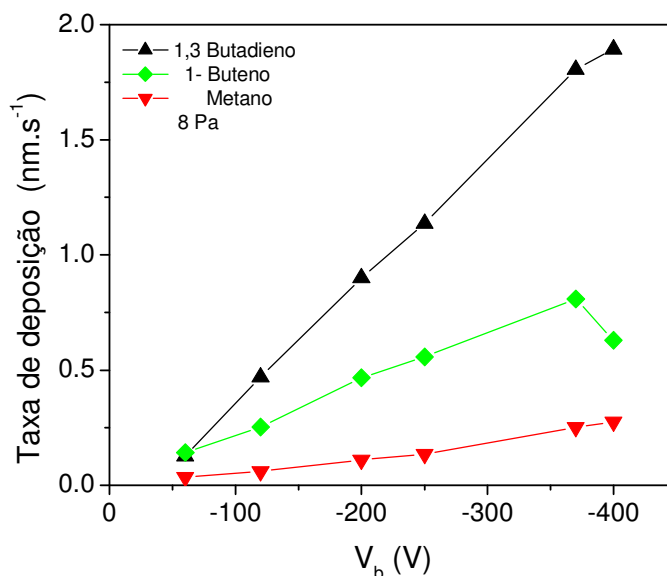


Figura 4.2. Taxa de deposição dos filmes de (a-C:H) como função da tensão de autopolarização ( $V_b$ ) para três diferentes gases: 1,3 butadieno; 1- buteno; metano. A pressão de câmara foi de 8 Pa.

Para as duas pressões de câmara e para os três diferentes gases utilizados neste trabalho, foi observado um aumento na taxa de deposição com o aumento de  $V_b$ .

Os resultados obtidos neste trabalho para a taxa de deposição dos filmes de (a-C:H) usando a decomposição por plasma são similares aos descritos na literatura [9, 19-21, 23] onde a taxa de deposição também foi observada aumentar com o aumento da  $V_b$  e da pressão na câmara. Além disso, é interessante comparar as taxas de deposição entre os gases 1,3 butadieno e metano. Para mesmos valores de  $V_b$  e pressão de 2 Pa (figura 4.1) verificou-se que a taxa de deposição é de 2,5 a 4 vezes maior para o gás 1,3 butadieno do que para o metano. Na pressão de 8 Pa (figura 4.2), a taxa de deposição é de 4 a 8 vezes maior.

A influência da reatividade do gás parece ser muito importante. Os gases 1-buteno ( $C_4H_8$ ) e 1,3 butadieno ( $C_4H_6$ ) possuem 4 átomos de carbono. Entretanto, a taxa de deposição para o gás butadieno é duas vezes maior que a taxa de deposição do gás buteno em pressão de 8 Pa, e a razão é um tanto menor em 2 Pa. Parece que a incorporação dos átomos e moléculas do gás no filme é muito maior para o gás butadieno, provavelmente devido à alta reatividade das duas ligações duplas da molécula deste gás. Foi verificado ainda que as taxas de deposição para os gases buteno e butadieno foram muito maiores do que para o metano. A relação de átomos de carbono para hidrogênio no gás metano é 1:4, enquanto que no buteno é 1:2 e em butadieno é 2:3. Este resultado indica que o decréscimo

da quantidade de hidrogênio no gás aumenta a taxa de deposição. Z. Sun et al. [9] relatou em seu trabalho uma taxa de deposição em torno de  $0,19 \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$  para filmes de DLC depositados pela técnica r.f.- MEP-CVD a partir do gás buteno usando  $V_b$  de  $-400 \text{ V}$  e pressão de  $6,65 \text{ Pa}$ . Eles observaram um aumento da taxa com o aumento da tensão  $V_b$ , resultando numa energia dos íons que atingem o substrato muito maior. Como uma consequência, ocorre a redução da quantidade de átomos de hidrogênio, variando a razão entre ligações  $sp^3/sp^2$ , como já determinado e apresentado por vários pesquisadores. G. Capote et al.[21,25] encontraram em seu trabalho uma taxa de deposição de aproximadamente  $0,41 \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$  para filmes de (a-C:H) depositados pela técnica rf-PECVD a partir do gás metano puro e em  $V_b$  até  $-400 \text{ V}$  e em pressão de  $13 \text{ Pa}$ . Eles observaram que a taxa de deposição também aumenta com  $V_b$ . Eles afirmaram que este fenômeno é devido ao aumento da potência fornecida necessária para encontrar a tensão de autopolarização e, conseqüentemente, há uma maior eficiência de dissociação do plasma. Possivelmente deve ocorrer também um aumento da geração de sítios de adsorção na superfície do filme devido ao bombardeamento com íons mais energéticos. Lacerda et al [19] também encontraram que a taxa de deposição aumenta com  $V_b$ . Eles encontraram uma taxa em torno de  $0,07 \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$  para filmes preparados por decomposição por plasma a partir do gás metano em pressão de  $1 \text{ Pa}$  e em  $-400 \text{ V}$ , aproximadamente. J.W. Zou et al. [23,20] também observaram um aumento da taxa de deposição com o aumento de  $V_b$  e da pressão para filmes de carbono depositados por r.f. decomposição por plasma do gás metano e acetileno.

Os resultados apresentados aqui indicam que a taxa de deposição está diretamente relacionada com a pressão e  $V_b$  para os três gases. Esses efeitos foram também observados por X.L. Peng et al. [6] para o gás metano.

## 4.2 TENSÃO RESIDUAL

A tensão residual compressiva dos filmes de (a-C:H) foi determinada utilizando a equação de Stoney (eq. 3.1), como descrito no capítulo 3. Cada valor de tensão residual listado na tabela 4.2 é o valor médio obtido de três medidas. O erro percentual calculado foi de até  $\pm 3,5\%$ . A evolução da tensão residual compressiva como uma função de  $V_b$  para os filmes de (a-C:H) depositados usando diferentes gases é apresentado na figura 4.3,

quando utilizada uma pressão da câmara de 2 Pa, e na figura 4.4, quando a pressão da câmara foi de 8 Pa.

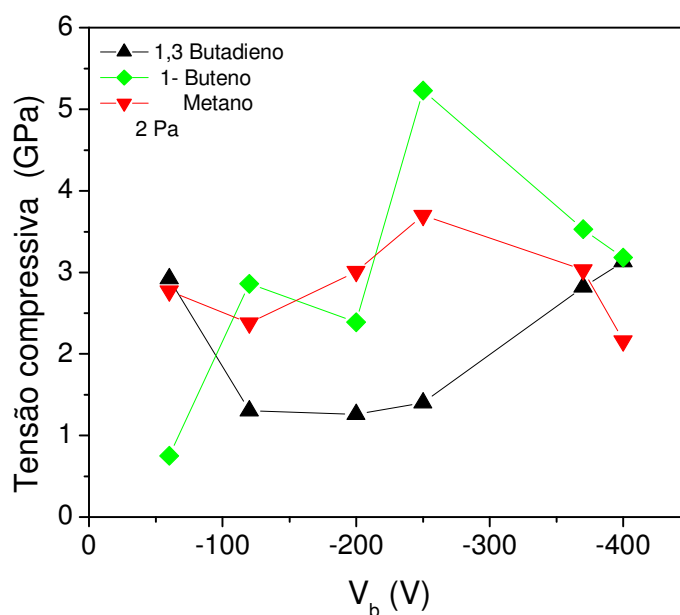


Figura 4.3. Tensão compressiva dos filmes de (a-C:H) como função da  $V_b$  para três diferentes gases, utilizando a pressão da câmara de 2 Pa.

Na figura 4.3 é mostrado que a tensão compressiva varia significativamente para os três diferentes gases usados. Quando o gás utilizado foi o 1,3 butadieno, nota-se que o valor da tensão compressiva é alta na tensão de  $-60$  V, diminui e permanece praticamente constante até  $V_b = -250$  V. Entretanto, quando  $V_b$  aumenta até  $-400$  V, a tensão compressiva alcança o máximo em aproximadamente 3 GPa. Para os gases 1-buteno e o metano as tensões obtidas foram similares entre si com a  $V_b$ , sendo que esta alcança um valor máximo em  $-250$  V. Nessas condições, o valor máximo encontrado para a tensão compressiva está em torno de 5,5 GPa para o gás 1- buteno e 3,5 GPa para o gás metano. Em valores maiores de  $V_b$ , a tensão compressiva decresce.

Quando a pressão da câmara é aumentada para 8 Pa observa-se (figura 4.4) que os valores de tensão compressiva obtidos são menores que para 2 Pa. O comportamento da curva com o aumento de  $V_b$  para o 1,3 butadieno é similar àquele obtido a 2 Pa para o mesmo gás, sendo o comportamento diferente dos outros gases na mesma pressão.

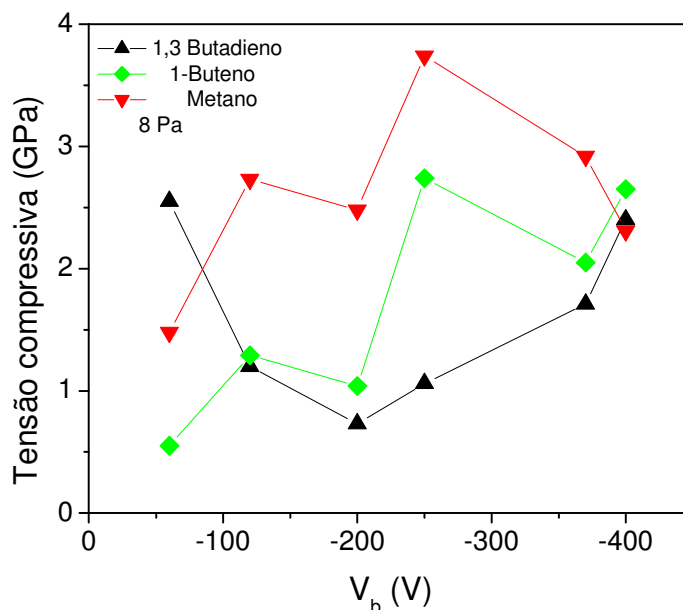


Figura 4.4. Tensão compressiva dos filmes de (a-C:H) como função da  $V_b$  para três diferentes gases, utilizando a pressão da câmara de 8 Pa. Cada gás está associado a um símbolo, como indicado no interior do gráfico.

Para os filmes depositados a partir dos gases 1-butenos e metano a 8 Pa, as tendências no comportamento das tensões internas com a  $V_b$  são as mesmas, exceto para  $V_b = -400$  V. Com o aumento de  $V_b$ , a tensão compressiva alcança um máximo em  $-250$  V. Nestas condições, o valor máximo encontrado está em torno de 3,8 GPa para o gás metano e 2,7 GPa para o gás 1-butenos. Em valores maiores de  $V_b$  a tensão compressiva decresce. Para as duas pressões e com o aumento de  $V_b$  para o gás 1,3 butadieno, não foi observado a saturação da tensão compressiva.

Um importante desafio nos processos de deposição de filmes de (a-C:H) está em controlar a tensão residual a fim de obter boas propriedades mecânicas, principalmente de adesão. X.L. Peng et al. [6] relatou tensão compressiva até 2 GPa para filmes de (a-C:H) depositados a partir do gás metano usando para tal a técnica r.f.-descarga luminescente (glow discharge). Eles observaram um aumento na tensão compressiva até  $-100$  V, atingindo então um ponto máximo. A partir daí, mesmo aumentado  $V_b$ , a tensão compressiva diminuiu. Eles também observaram o decréscimo na tensão compressiva com o aumento da pressão. J.W. Zou et al. [23] publicaram que existe evidência que a tensão residual está relacionada com a dureza, com a razão entre ligação  $sp^3/sp^2$  e com a quantidade de hidrogênio. Cuomo et al and Tamor et al. relatado por B.K. Gupta et al [24], encontraram alta tensão compressiva em filmes de (a-C:H) depositados pela técnica arco

catódico (cathodic arc). Eles concluíram que a tensão residual é significativamente afetada pela razão entre ligação  $sp^3/sp^2$  e a quantidade de hidrogênio. Pappas et al. [71] reportou que a tensão compressiva aumenta com  $V_b$  até um aparente patamar em  $-200$  V, alcançando neste valor de  $V_b$  um valor máximo de  $2,5$  GPa em pressão de  $1,33$  Pa em gás metano. Capote et al. [21,25] encontraram uma tensão compressiva máxima em torno de  $2,5$  GPa em  $V_b$  of  $-350$  V em filmes de (a-C:H) depositado a partir do gás metano e usando o sistema de deposição r.f. PECVD. Eles também observaram que a quantidade de hidrogênio decresce com o aumento de  $V_b$ . De acordo com os vários autores, a alta tensão compressiva observada nos filmes de (a-C:H) depositados por várias técnicas é atribuída ao bombardeamento dos íons de carbono que produzem uma implantação do íon que é razoavelmente grande.

Os resultados obtidos neste estudo para tensão compressiva e para os filmes de (a-C:H) depositados a partir do gás metano estão em acordo com os dados apresentados da literatura. Os resultados obtidos para tensão compressiva nos nossos filmes depositados a partir dos gases 1,3 butadieno e 1-buteno foram menores do que para os filmes do gás metano. A menor tensão compressiva pode ser atribuída a uma característica dos filmes com estrutura tipo polimérica (polymer-like). Uma análise Raman poderia evidenciar esta suposição. Seria necessário também fazer uma análise cuidadosa da estrutura do filme através de uma espectroscopia. Entretanto, neste trabalho somente foram pesquisadas as propriedades mecânicas dos filmes de (a-C:H).

### 4.3 MÓDULO ELÁSTICO DOS FILMES DE (a-C:H)

Os resultados de módulo elástico dos filmes de (a-C:H) depositados sobre Si(100) por três diferentes gases e com seis diferentes tensões de autopolarização são apresentados nesta seção. Assim como ocorre com os valores de dureza, os valores do módulo elástico também foram obtidos pela técnica da nanoindentação, a qual está descrita no capítulo 2. A ponta utilizada durante os testes foi do tipo Berkovich.

Nas medidas do módulo de elasticidade usando a técnica de nanoindentação há uma forte influência do substrato se a espessura do filme for pequena. Valores reais de módulo podem ser obtidos se a profundidade de penetração da ponta é menor do que 5% da espessura dos filmes [69]. Considerando que a maioria dos valores de espessura para esses filmes está em torno de 1  $\mu\text{m}$ , a profundidade correspondente deveria ser de 50 nm. Entretanto, outros efeitos podem afetar as medidas em baixas profundidades. Neste trabalho, as medidas foram feitas para penetrações maiores do que 50 nm. Então, é esperada uma influência do substrato nas curvas de módulo elástico versus profundidade de penetração. Embora os valores reais não possam ser determinados, os valores para baixa profundidade de penetração dão uma boa aproximação dos valores reais de módulo elástico para cada filme.

Em cada amostra foram realizadas nove penetrações, sendo cada penetração com oito diferentes cargas. As cargas utilizadas foram de 3,1 mN a 400 mN. Os valores de módulo dos gráficos da figura 4.8 também podem ser visualizados na tabela 4.2.

#### 4.3.1 Efeito do substrato no módulo de elasticidade dos filmes

O módulo de elasticidade dos filmes de (a-C:H) depositado sobre Si(100) utilizando três diferentes gases e com seis diferentes tensões de autopolarização em função da profundidade de penetração é mostrado nos gráficos das figuras 4.5 a 4.7. As pressões e o gás usado na deposição dos filmes estão indicados em cada gráfico.

Nos gráficos da figura 4.5 (a) e (b) estão mostrados os valores de módulo em função da profundidade de penetração para os filmes de (a-C:H) depositados a partir do gás 1,3 butadieno, para cada tensão  $V_b$  aplicada durante a deposição. Os valores de módulo dos

filmes produzidos a 2 Pa são maiores do que aqueles produzidos a 8 Pa. Mesmo assim, para ambas as pressões os valores para o módulo dos filmes são menores do que os do substrato. Então, à medida que a carga aplicada torna-se, os valores do módulo de elasticidade do filme medido tendem aos valores do material substrato.

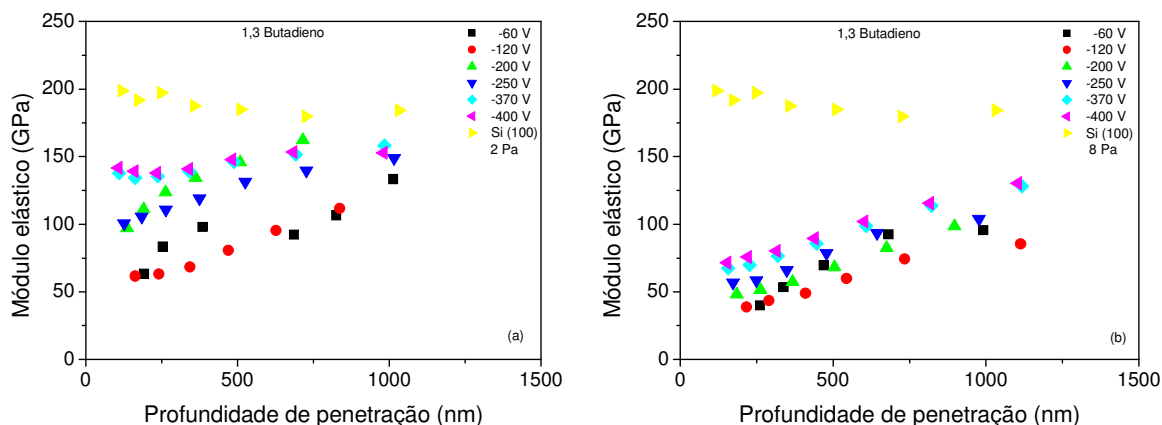


Figura 4.5. Módulo elástico em função da profundidade de penetração para filmes de (a-C:H) depositados sobre Si(100) a partir do gás 1,3 butadieno para 6 diferentes tensões  $V_b$  em pressão de 2 Pa em (a) e de 8 Pa em (b). A curva do Si é usada para comparação. O erro percentual encontrado para os valores de E foi de até  $\pm 6\%$ .

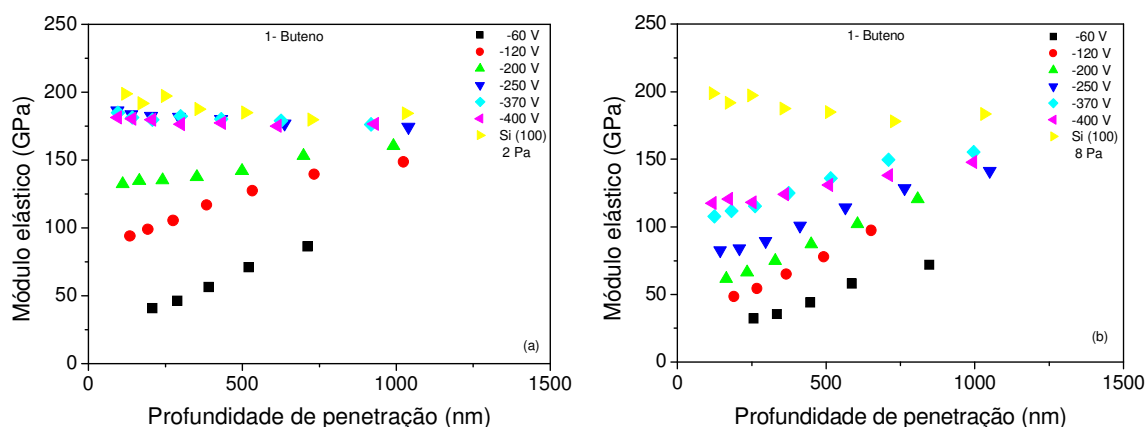


Figura 4.6. Módulo elástico em função da profundidade de penetração para filmes de (a-C:H) depositados sobre Si(100) a partir do gás 1-buteno para 6 diferentes tensões  $V_b$  em pressão de 2 Pa em (a) e de 8 Pa em (b). A curva do Si é usada para comparação. O erro percentual encontrado para os valores de E foi de até  $\pm 6\%$ .



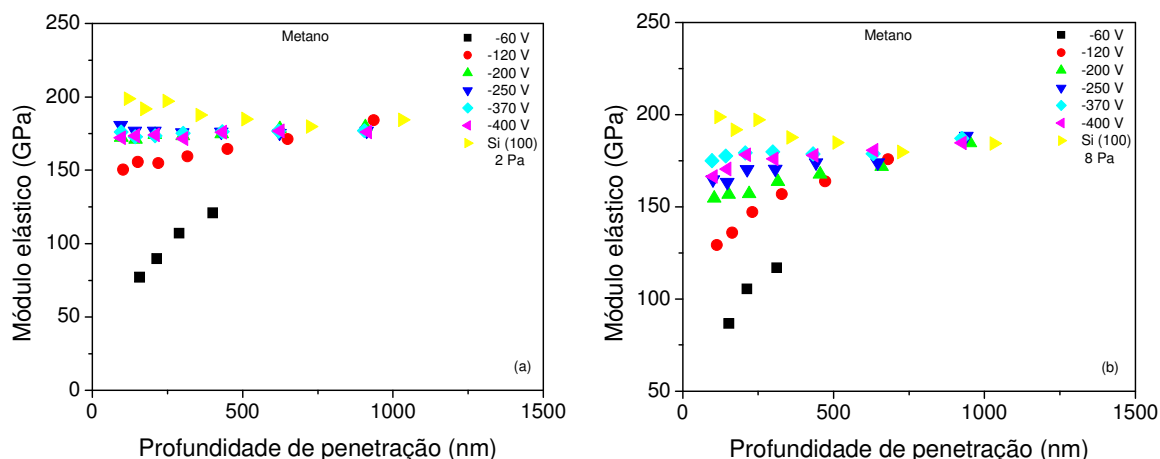


Figura 4.7. Módulo elástico em função da profundidade de penetração para filmes de (a-C:H) depositados sobre Si(100) a partir do gás metano para 6 diferentes tensões  $V_b$  em pressão de 2 Pa em (a) e de 8 Pa em (b). A curva do Si é usada para comparação. O erro percentual encontrado para os valores de E foi de até  $\pm 6\%$ .

Na figura 4.6 (a) e (b) o módulo elástico é mostrado em função da profundidade de penetração para filmes de (a-C:H) depositados sobre Si(100) a partir do gás 1-buteno em 6 diferentes tensões  $V_b$ . Os valores de módulo elástico apresentados são diferentes para cada pressão de trabalho utilizada.

Os valores obtidos nos filmes produzidos na pressão de 2 Pa, na fig. 4.6 (a), são maiores do que aqueles obtidos para 8 Pa e mostrados no gráfico da fig 4.6 (b). Ainda no gráfico da figura 4.6 (a), os filmes produzidos em tensões,  $V_b$  (V) de  $-250$ ,  $-370$  e  $-400$  possuem valores de módulo próximo aos valores do substrato, desta maneira, produzindo curvas semelhantes às do substrato. Por outro lado, na figura 4.6 (b) os valores são menores do que os do substrato, resultando numa grande inclinação da curva e indicando a tendência que existe em direção a curva dos valores de módulo elástico do substrato.

Para os filmes (a-C:H) depositados a partir do gás metano (figura 4.7) o comportamento das curvas não é diferente daqueles filmes citados anteriormente. Há uma maior evidência de inclinação das curvas em direção aos valores do substrato para os filmes depositados a 8 Pa do que os depositados a 2 Pa, uma vez que aqueles apresentam valores de módulo elástico menores em relação a estes. Mas, em baixas profundidades de penetração, tanto os filmes depositados a 8 Pa quanto aos depositados a 2 Pa possuem valores de módulo menores do que os do substrato.

### 4.3.2 Variação do módulo de elasticidade com a tensão de autopolarização

A variação do módulo elástico medido com a tensão de autopolarização,  $V_b$  e para os três diferentes gases é mostrada nos gráficos da figura 4.8. Os valores foram obtidos da 1ª curva de descarregamento (com carga de aproximadamente 3,1 mN) durante os testes de indentação com 8 carregamentos. Em (a) são mostrados os filmes de (a-C:H) depositados em pressão de 2 Pa e, em (b) os depositados em pressão de 8 Pa. Os valores usados nestes gráficos são aqueles obtidos nas menores profundidades de penetração dos gráficos da figura 4.5 (190 à 107) nm em 2 Pa e (261 à 118) nm em 8 Pa; gráficos da figura 4.6 (206 à 94) nm em 2 Pa e (255 à 117) nm em 8 Pa; gráficos da figura 4.7 (158 à 96) nm em 2 Pa e (153 à 96) nm em 8 Pa. O maior valor de profundidade corresponde a menor  $V_b$ . Com o aumento da  $V_b$ , os valores de profundidades de penetração vão diminuindo, ou seja, há uma menor influência do substrato nos valores de  $E$  medidos.

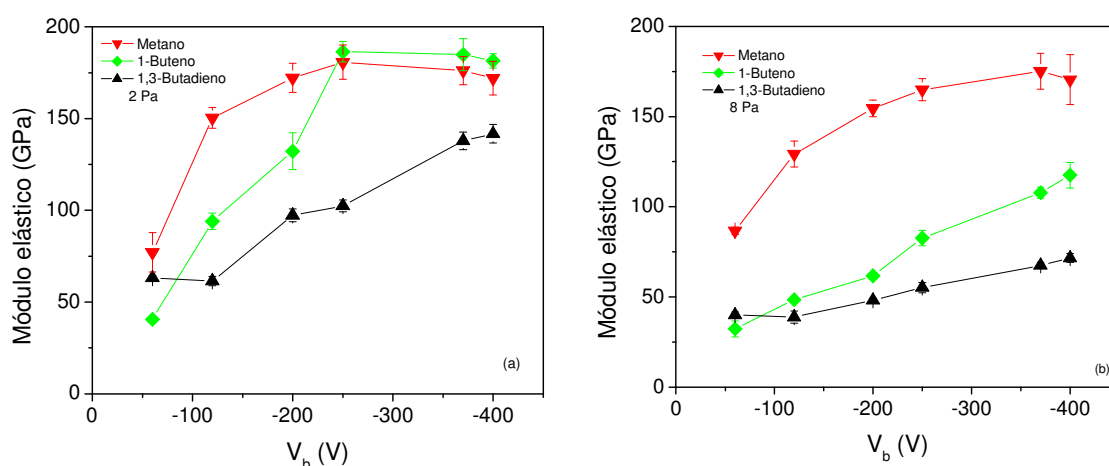


Figura 4.8. Variação do módulo elástico como função da tensão  $V_b$  para filmes de (a-C:H) depositados de três diferentes gases: 1,3 butadieno, 1-buteno e metano. A pressão da câmara foi de 2 Pa em (a) e de 8 Pa em (b).

Os resultados indicam que o módulo de elasticidade sofre variação com o aumento de  $V_b$  (V) nas tensões estudadas e nas duas pressões de câmaras utilizadas. Filmes depositados na pressão de 2 Pa resultaram em valores de módulo elástico maiores que das amostras depositadas em 8 Pa para os filmes depositados a partir dos gases 1,3 butadieno e 1 buteno. Para os filmes de (a-C:H) depositados a partir do gás metano em todas as  $V_b$  eles são similares.

Um comportamento linear de  $E$  com  $V_b$  é observado para os filmes de (a-C:H) depositados do 1,3 butadieno nas duas pressões de câmara e nos filmes depositados a partir do gás 1-buteno a 8 Pa. Junto com o comportamento linear, eles não apresentam saturação nas tensões  $V_b$  estudadas. Por outro lado, uma saturação em 175 GPa é observada para amostras depositadas a 2 Pa dos gases 1-buteno e metano em tensões  $V_b = -250$  V. Em tensões maiores, para estes gases o módulo ( $E$ ) decresce lentamente.

## 4.4 DUREZA DOS FILMES DE (a-C:H)

A dureza dos filmes de (a-C:H) depositado sobre Si(100) com três diferentes gases e com seis diferentes tensões de autopolarização é apresentada nesta seção. Os valores foram obtidos pela técnica da nanoindentação, a qual está descrita no capítulo 2. A ponta utilizada durante os testes foi do tipo Berkovich. Os valores de dureza estão listados na tabela 4.2.

Quando a dureza de filmes finos é medida pela técnica da nanoindentação os efeitos do substrato podem ser desconsiderados se as profundidades de penetração não excedem a 10% da espessura dos filmes utilizados [58]. Resultados para profundidades de penetração substancialmente maiores devem ser analisados com maior cautela [70].

Nesse sentido, utilizando a técnica da nanoindentação, deve-se analisar os efeitos do substrato nas medidas obtidas pois, a partir de uma determinada profundidade de penetração, as propriedades do filme passam a sofrer influência das propriedades do substrato utilizado.

### 4.4.1 Efeito do substrato nos valores de dureza dos filmes

As durezas dos filmes de (a-C:H) depositado sobre Si (100) por três diferentes gases e com seis diferentes tensões de autopolarização em função da profundidade de penetração são mostradas nas figuras 4.9 a 4.11. As pressões e os gases usados na deposição dos filmes estão indicados em cada gráfico. Foram realizadas nove penetrações sendo que cada penetração com oito diferentes cargas, de 3,1 mN a 400 mN.

Foram observadas delaminação e trincas no filme com aumento rápido da profundidade de penetração. Neste caso, os valores medidos não têm significado uma vez que a ponta não estava mais em contato com o filme, mas sim com o substrato devido à alta carga aplicada. Então, para a amostra depositada usando  $V_b = -60$  V, somente as cargas mais baixas podem ser consideradas. Devem ser considerados para medida de dureza somente os casos em que não se observam impressões rápidas devido a formação de trincas no filme.

Nos gráficos a dureza do Si (100) é apresentada também como referência. O material usado como substrato possui propriedades diferentes das dos filmes depositados sobre ele. Por isso, nos gráficos da figura 4.9 a 4.11 é notado que à medida que a profundidade de penetração cresce, torna-se mais proeminente a influência da dureza do Si nos resultados.

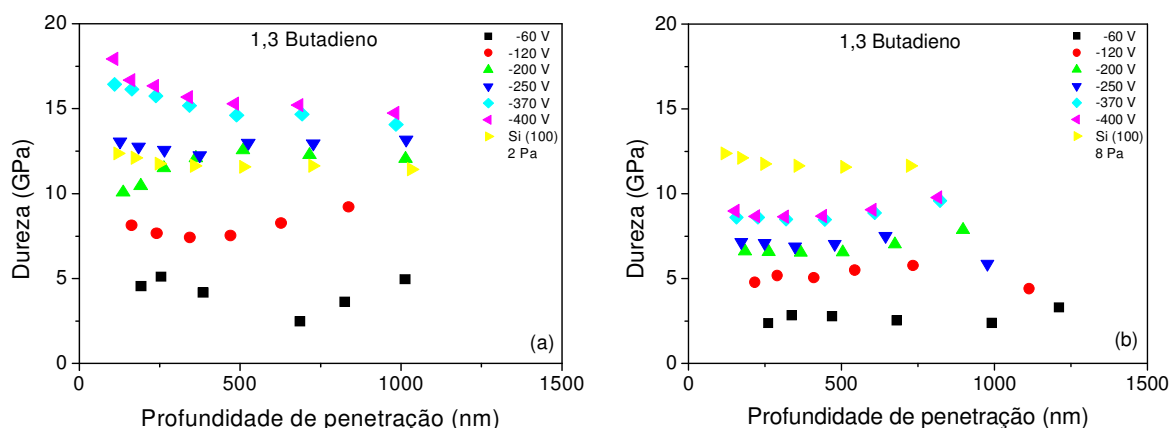


Figura 4.9. Curvas de dureza em função da profundidade de penetração em filmes de (a-C:H) sobre substratos de Si (100) a partir do gás 1,3 butadieno e nas seis tensões de  $V_b$ . Em (a), a pressão de trabalho é de 2 Pa. Em (b), a pressão é de 8 Pa. A curva do Si é utilizada para comparação. O erro percentual encontrado para os valores de H foi de até  $\pm 6\%$ .

Para os filmes (a-C:H) depositados usando o gás 1-butenos (figura 4.10) pode-se observar melhor a tendência das curvas em direção ao do material substrato para os filmes depositados a 2 Pa, pois estes apresentam maiores valores de dureza em relação a dureza do substrato. Já para os filmes depositados a 8 Pa essa tendência é mais suave, uma vez que os valores obtidos para a dureza estão mais próximos dos valores do material substrato.

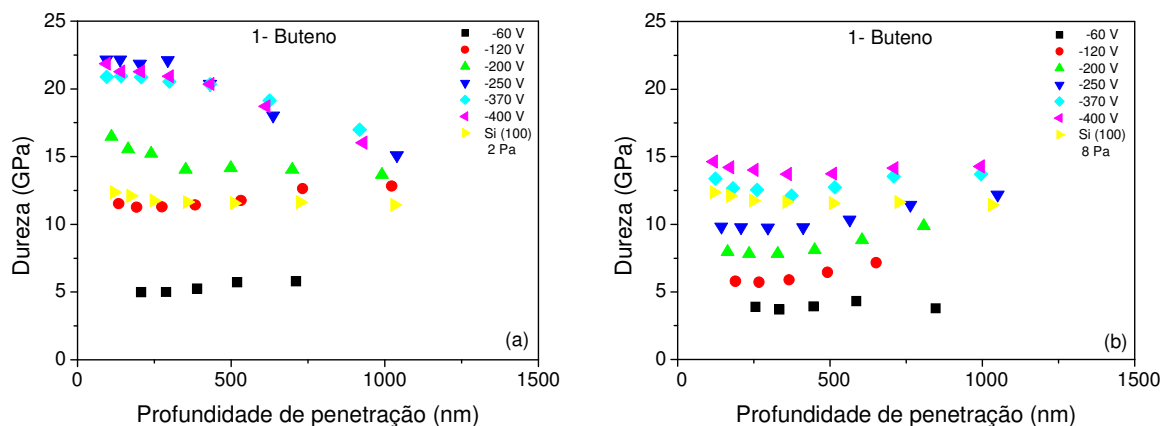


Figura 4.10. Valores obtidos da dureza em função da profundidade de penetração nos filmes de (a-C:H) sobre substratos de Si (100) a partir do gás 1-buteno. Em (a), a pressão de trabalho é de 2 Pa. Em (b), a pressão é de 8 Pa. A curva do Si é utilizada para comparação. O erro percentual encontrado para os valores de H foi de até  $\pm 6\%$ .

Da mesma forma que ocorreu com filmes depositados usando os gases acima citados, os valores de dureza dos filmes de (a-C:H) depositados a partir do gás metano também apresentam uma tendência em direção aos valores de dureza do substrato a medida que a profundidade de penetração aumenta (fig. 4.11). Com exceção do filme obtido em  $V_b = -60$  V, em ambas as pressões, todos os outros filmes apresentam valores de H maiores que a do substrato.

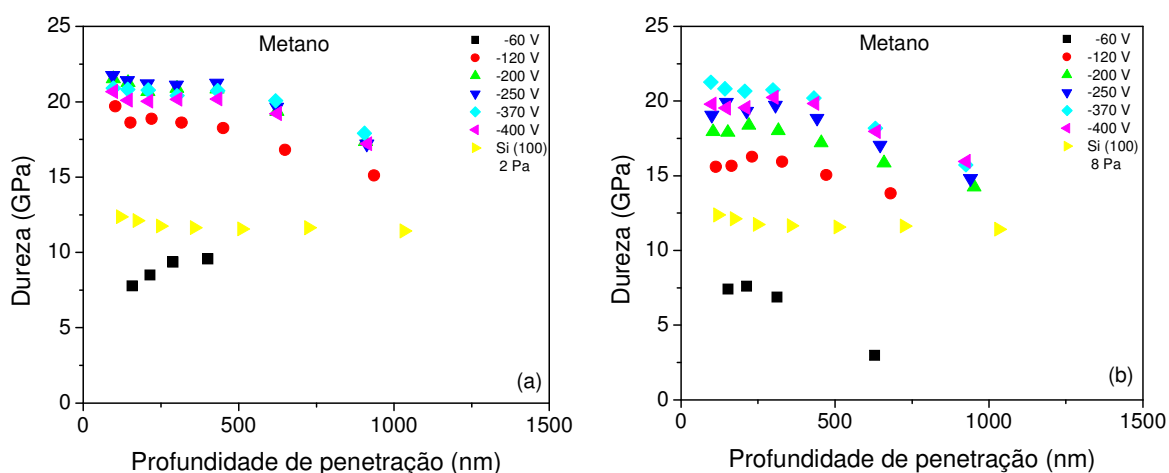


Figura 4.11. Nos gráficos, valores de dureza são plotados em função da profundidade de penetração para filmes de (a-C:H) sobre Si (100) depositados a partir do gás metano em seis diferentes  $V_b$ . Em (a) a pressão usada foi de 2 Pa. Em (b) foi de 8 Pa. A curva de Si é plotada para comparação. O erro percentual encontrado para os valores de H foi de até  $\pm 6\%$ .

#### 4.4.2 Variação da dureza com a tensão de autopolarização

A variação da dureza em função de  $V_b$  e para os três diferentes gases é mostrada nos gráficos da figura 4.12. Os valores foram obtidos da 1ª curva de descarregamento (com carga de aproximadamente 3,1 mN) durante os testes de indentação feitos com 8 carregamentos. Em (a), são apresentados os dados para os filmes de (a-C:H) depositados em pressão de 2 Pa. Em (b), para os depositados em pressão de 8 Pa.

Os valores usados nestes gráficos são aqueles obtidos nas menores profundidades de penetração dos gráficos da figura 4.9 (190 à 107) nm em 2 Pa e (261 à 118) nm em 8 Pa; gráficos 4.10 (206 à 94) nm em 2 Pa e (255 à 117) nm em 8 Pa; gráficos 4.11 (158 à 96) nm em 2 Pa e (153 à 96) nm em 8 Pa. Os maiores valores de profundidade de penetração correspondem às menores  $V_b$ . Com o aumento da  $V_b$ , os valores de profundidades de penetração vão diminuindo, ou seja, há uma menor influência do substrato nos valores de dureza dos filmes medidos.

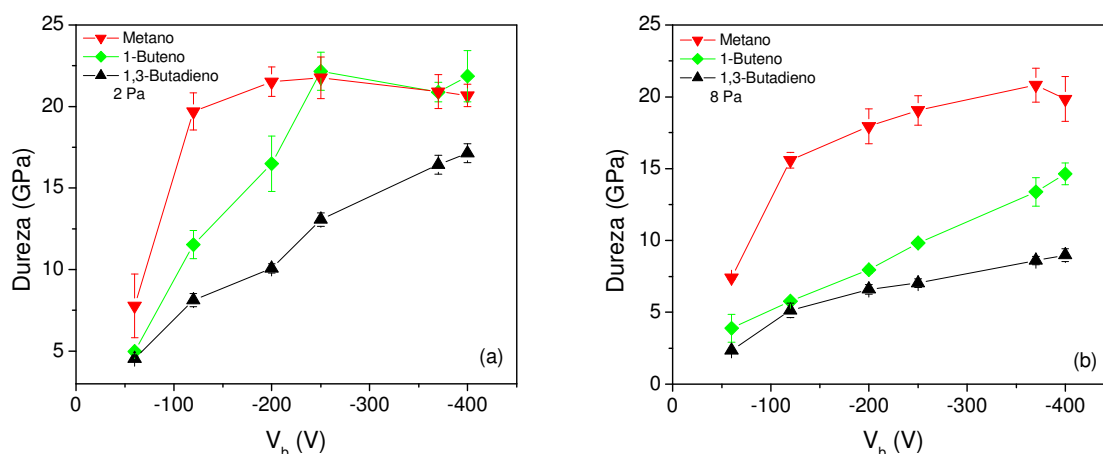


Figura 4.12. Variação da dureza como uma função da tensão  $V_b$  para os filmes de (a-C:H) depositados a partir de três diferentes gases: 1,3 butadieno, 1-buteno e metano. As pressões da câmara são 2 Pa em (a) e 8 Pa em (b).

Os resultados indicam que a dureza sofreu grande variação com o aumento de  $V_b$ . Isto foi observado nas duas pressões de câmaras utilizadas. Os valores obtidos para dureza nos filmes depositados a 2 Pa (fig. 4.12 a) são maiores do que nas amostras obtidas a 8 Pa (fig. 4.12 b), quando comparados para os mesmos valores de  $V_b$ .

Para os filmes depositados utilizando gás 1,3 butadieno, a dureza aumenta linearmente até um valor máximo de 8,9 GPa para o filme depositado em 8 Pa e até 17,1

GPa para o depositado a 2 Pa. Nota-se ainda que, nas duas pressões utilizadas e com o aumento de  $V_b$  até  $-400$  V, não foi observado a saturação nos valores de dureza. Nesse caso, mais investigações com tensões maiores do que  $-400$  V para esses filmes necessitam ser feitas para provar esta verificação.

Para os filmes de (a-C:H) obtidos usando gás 1-buteno e na pressão de 2 Pa os valores obtidos de dureza aumentam quase que linearmente com  $V_b$  até  $-250$  V (figura 4.12 a), onde alcança um máximo em torno de 22 GPa. A partir daí, a dureza mantém seu valor praticamente constante considerando as tensões aplicadas de  $-370$  V e  $-400$  V. Para os filmes depositados a 8 Pa (figura 4.12 b) a dureza aumenta linearmente variando entre 3,5 GPa e 14,3 GPa com a tensão aplicada. Não é observada uma saturação na dureza até a tensão investigada.

A dureza dos filmes de (a-C:H) a partir do gás metano apresentam uma evolução similar, como observado nos gráficos da figura 4.12. Em ambas as curvas a dureza aumenta com a tensão  $V_b$  até alcançar um valor máximo. Para os filmes depositados a 2 Pa (figura 4.8 a) a dureza variou entre 7,8 GPa e 22 GPa aproximadamente, tendo o valor máximo em  $-250$  V. Para os filmes depositados a 8 Pa variou entre 7,4 GPa e 21 GPa aproximadamente, atingindo o valor máximo em  $-370$  V. Após ter atingido o valor máximo os valores de dureza, nas duas pressões de trabalho, caem levemente.

Vários trabalhos já apresentaram resultados para a dureza e módulo elástico de filmes de (a-C:H) depositados por CVD usando para tal o gás metano puro e alguns usando mistura de gases. Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho são similares àqueles reportados previamente. B.K. Gupta and Bhushan em seus trabalhos [24,72] publicaram valores de dureza em torno de 17 GPa e módulo elástico em torno de 140 GPa para filmes obtidos a partir do gás acetileno em pressão de 4 Pa, depositados usando a técnica PECVD. Z. Sun et al. [9] relataram valores de dureza e módulo elástico de filmes de DLC obtidos usando gás metano, como uma função da  $V_b$ . Para filmes depositados usando o sistema r.f.-MEP-CVD em pressão de 6,65 Pa, eles observaram que a dureza alcançou um valor máximo em  $V_b$  de  $-250$  V, então diminuindo para valores maiores de  $V_b$ . Os valores de dureza descritos estavam em torno de 18 GPa e para o módulo elástico em torno de 180 GPa. Capote et al. [21] também obtiveram 18 GPa para filmes usando o gás metano em pressão de 13 Pa e em  $V_b$  de  $-350$  V.

Neste trabalho, para o gás metano os maiores valores de dureza encontrados estão em torno de 22 GPa em  $-120$  V para pressão de 2 Pa e de 20 GPa em  $-370$  V para pressão de 8 Pa. A

dureza aumenta com  $V_b$  até alcançar um patamar em valores que giram em torno de 20-23 GPa. Na variação de  $V_b$  estudada neste trabalho, o decréscimo no valor da dureza em altas  $V_b$  não está muito claro.

Um aumento quase linear dos valores de dureza com o aumento de  $V_b$  é observado tanto para os filmes do gás buteno quanto para os do gás butadieno. Para os filmes do gás buteno, a dureza alcançou um patamar em  $-250$  V em pressão de 2 Pa, enquanto que, para 8 Pa, o patamar não ocorreu na faixa de valores de  $V_b$  usada neste trabalho. Extrapolando os dados é sugerido que ele pode ocorrer para  $V_b$  em torno de  $-600$  V em pressão de 8 Pa. Os valores extrapolados não foram testados uma vez que a máxima tensão usada neste trabalho foi de  $-400$  V e é um ponto interessante a ser testado num futuro trabalho. Além disso, os resultados observados indicam que os filmes depositados em 8 Pa e 2 Pa e em  $V_b$  menores do que  $-150$  V para os três diferentes gases têm uma dureza muito baixa (inferior à 10 GPa). Nesse caso, esses filmes são do tipo poliméricos conhecidos como (polimer-like), causados provavelmente pela maior concentração de hidrogênio [81]. É esperado que em tensões maiores do que  $-600$  V, possa ser gerado filmes com valores maiores de dureza para os gases 1,3 butadieno e 1- buteno em 8 Pa.



Tabela 4.2. Tensões ( $V_b$ ), valores de dureza (erro percentual de H até  $\pm 6\%$ ), valores de módulo elástico (erro percentual de E: até  $\pm 6\%$ ), tensão compressiva (erro percentual de  $\sigma$ : até  $\pm 3,5\%$ ) gases e pressões dos filmes de (a-C:H).

$V_b$ (V)	1,3 Butadieno						1- Buteno						Metano					
	2 Pa			8 Pa			2 Pa			8 Pa			2 Pa			8 Pa		
	H	$\sigma$	E	H	$\sigma$	E	H	$\sigma$	E	H	$\sigma$	E	H	$\sigma$	E	H	$\sigma$	E
	(GPa)																	
-60	4,5	2,9	63,1	2,3	2,5	39,9	4,9	0,7	40,6	3,8	0,6	32,2	7,8	2,8	77,0	7,4	1,5	86,6
-120	8,1	1,3	61,4	5,1	1,2	38,8	11,5	2,9	94,0	5,7	1,3	48,4	19,6	2,4	150,0	15,5	2,7	129,1
-200	10,7	1,3	97,2	6,6	0,7	48,1	16,4	2,4	132,2	7,9	1,0	61,7	21,5	3,0	172,1	17,9	2,5	154,5
-250	13,0	1,4	102,3	7,0	1,1	55,2	22,1	5,2	186,4	9,8	2,7	82,6	21,7	3,7	180,6	19,0	3,7	164,8
-370	16,4	2,8	137,8	8,6	1,7	67,5	20,8	3,5	184,8	13,4	2,0	107,7	20,9	3,0	176,1	20,8	2,9	175,0
-400	17,1	3,1	141,6	8,9	2,4	71,5	21,8	3,2	181,4	14,6	2,6	117,5	20,6	2,2	172,0	19,8	2,3	170,4

## **CAPÍTULO V**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **FRATURAS POR NANOINDENTAÇÃO**

Nesta seção será apresentada uma análise dos trincamentos e das fraturas induzidas por nanoindentação que ocorreram nos filmes finos de (a-C:H). O conhecimento dos mecanismos de fratura dos filmes finos e a sequência dos eventos durante o carregamento e descarregamento é decisivo para conhecer o desempenho do sistema revestido durante sua aplicação.

A nanoindentação tem sido utilizada para estudar os mecanismos de fratura em revestimentos [37-41,73,74]. Com esse sistema é possível produzir trincamentos em revestimentos com baixas cargas e, ainda existe a possibilidade de variação de indentadores. A variação de indentadores é necessária, na medida que, quanto maior for a dureza dos filmes mais difícil é de se produzir trincamentos, numa mesma espessura. Nesse caso, é necessário utilizar indentadores mais pontiagudos para produzir trincamentos com menores forças aplicadas.

Para demonstrar essa redução do limiar de carga necessário para produzir trincamento em função da geometria dos indentadores, são mostradas nos gráficos da figura 5.1 duas curvas de carga-descarga de indentação, realizadas no mesmo filme. Na figura 5.1 (a), o indentador usado é do tipo canto de cubo (mais pontiagudo), enquanto na figura 5.1 (b) é do tipo Berkovich. Da figura 5.1 (a), observa-se a formação de trincamento no filme, conhecido como lascamento. Quando o indentador utilizado foi do tipo Berkovich (figura 5.1 (b)), para o mesmo filme não é observado formação de trincamento na superfície do filme. Ainda na figura 5.1, é notado que o teste de indentação foi conduzido com a carga máxima de 60 mN em (a) e em 275 mN em (b).

A medida da tenacidade à fratura em materiais frágeis é obtida a partir da avaliação das fraturas das amostras. Assim, conhecer a dinâmica da evolução das trincas é de fundamental importância.

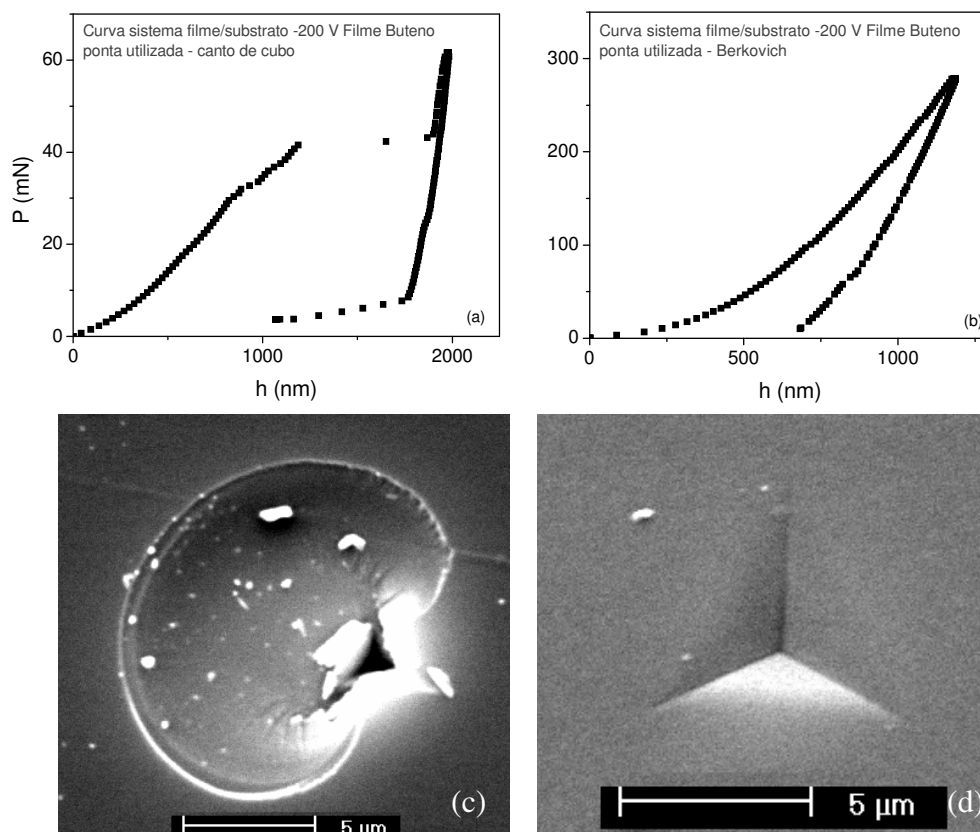


Figura 5.1. Curvas de carga-descarga de indentações em sistema de (a-C:H)/Si a partir do gás buteno, em -200 V. Em (a) o indentador utilizado foi do tipo canto e cubo utilizando carga máxima de 60 mN; em (b) o indentador foi do tipo Berkovich utilizando carga máxima de 275 mN. Em (c) e (d), são mostradas as respectivas micrografias da indentação.

Como os filmes estudados neste trabalho produzidos usando o gás metano apresentam durezas que vão até em torno de 23 GPa, o limiar de trincamento para penetrador do tipo Berkovich exigiria uma carga maior que a máxima fornecida pelo Nanoindentador utilizado. Por essa razão, o estudo sobre fraturas induzidas por nanoindentação foi realizado usando o penetrador tipo canto de cubo, a fim de investigar e determinar a sequência de eventos.

O aparecimento de trincas pode ser correlacionado com discontinuidades nas curvas de carga-descarga, as quais também podem ser usadas para estimar a energia gasta para formar a trinca, conforme verificado inicialmente nas figuras 5.1 (a) e (c).

Os resultados das amostras produzidas a partir de cada gás são discutidas em bloco usando somente uma das seis curvas de carga-descarga, uma vez que elas são bastante similares. Um exemplo da similaridade entre as curvas de carga-descarga pode ser observado o gráfico da figura 5.2. Quando comparadas, as seis curvas de carregamento das indentações apresentam muita similaridade na fase sem fraturas. É notado ainda que o

início da fratura do filme para os seis testes de indentações ocorrem em torno de um mesmo valor de carga aplicada, apesar do comportamento após a fratura ser diferente.

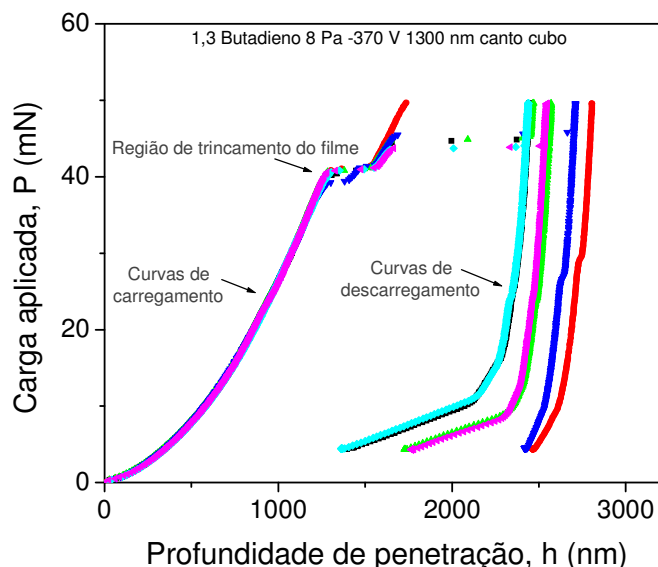


Figura 5.2. Curvas de carga-descarga selecionadas obtidas de indentações em filme de (a-C:H) sobre substrato de Si (100), mostrando similaridade entre elas até o rompimento do filme. As características do filme utilizado são apresentadas no gráfico.

### 5.1 Estudo da fratura em filmes depositados em plasmas de 1,3 butadieno de diferentes pressões

Todos os filmes produzidos a partir do gás 1,3 butadieno nas duas pressões de trabalho usadas na deposição apresentaram descontinuidades nas curvas durante os ensaios de nanoindentações, quando indetados com ponta canto de um cubo. As descontinuidades apresentadas nas curvas mostraram ser similar entre todos os filmes obtidos à pressão de 2 Pa e entre todos aqueles obtidos à pressão de 8 Pa, nas seis tensões de autopolarização.

Sendo assim, para ilustrar as fraturas dos filmes em cada uma das pressões de trabalho, foram selecionadas duas curvas de carga-descarga obtidas dos testes de indentações dos filmes de (a-C:H) produzidos nas  $V_b$  de -200 V e -400 V, para cada uma das pressões de trabalho.

Nos gráficos da figura 5.3 são mostradas curvas de carga-profundidade ( $P \times h$ ) e suas respectivas derivadas ( $dP/dh$ ). As figuras 5.3 (a) e (b), representam os dados obtidos do filme de (a-C:H) produzido a 2 Pa e -200 V utilizando carga máxima de 50 mN, e em

(c) e (d), do filme produzido também a 2 Pa mas com  $-400$  V e utilizando carga máxima de 400 mN.

### 1,3 butadieno 2 Pa

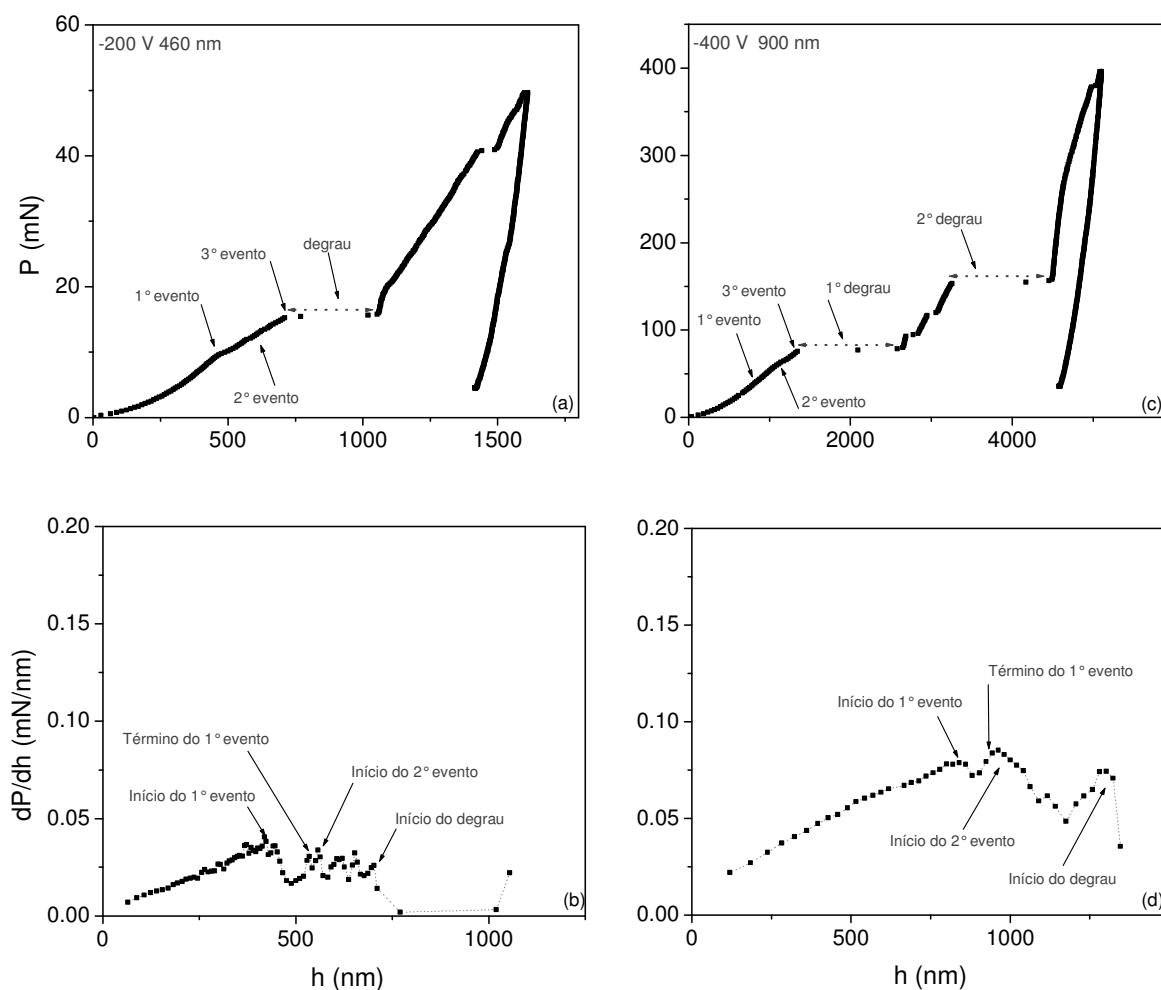


Figura 5.3. Curvas de carga-descarga para filmes de (a-C:H) obtidas a partir do gás 1,3 butadieno em pressão de 2 Pa. Em (a) e (c) usando carga máxima de 50 mN e 400 mN em  $V_b$  de  $-200$  V e  $-400$  V, respectivamente. As respectivas derivadas das curvas são apresentadas nas figuras (b) e (d). Os eventos observados nas curvas de carga-descarga estão associados com os indicados na derivada da curva. As espessuras de cada filme estão indicadas em cada um dos gráficos.

Analisando a curva de carga-descarga da figura 5.3 (a), o primeiro evento indicado pela seta mostra ser um evento discreto ocorrendo em aproximadamente 450 nm. Na figura 5.3 (b), o resultado da derivada revelou este evento em exatamente 441 nm, em aproximadamente 95% da espessura do filme. A partir deste 1º evento a curva de carregamento apresenta mudança de derivada até revelar um aumento abrupto no

deslocamento mantendo sua carga aplicada praticamente constante durante este que seria o 3º evento, como indicado no gráfico da figura 5.3 (a).

É sabido que, no caso de filmes frágeis, as discontinuidades nas curvas de carga-descarga estão associadas à alguma espécie de fratura. O 3º evento é conhecido e citado na literatura [37-41] como sendo um extenso degrau. Este fenômeno implica que a ponta utilizada no ensaio de nanoindentação penetrou rapidamente para dentro do sistema filme/substrato durante o carregamento. O 2º evento será comentado para todas as curvas no final desta seção.

As curvas de carga-descarga mostradas nas figuras 5.3 (a) e (c) são similares. Usando a curva de carga-descarga da figura 5.3 (c), somente os 2º e 3º eventos são perceptíveis, enquanto o 1º evento não está claramente visível. Entretanto, olhando para a derivada da curva a localização precisa dos três eventos é observada, as quais estão indicadas pelas setas. Nesse caso, o 1º evento foi observado ocorrer em aproximadamente 93% da espessura do filme. O 3º evento marca o início de um degrau. Um 2º degrau está indicado em aproximadamente 3200 nm. A seta pontilhada na horizontal indica o tamanho do degrau.

Na figura 5.4 são ilustrados os gráficos das curvas de carga-profundidade ( $P \times h$ ) e suas respectivas derivadas ( $dP/dh$ ), também para os filmes obtidos usando o gás 1,3 butadieno. Em (a) e (b), para o filme de (a-C:H) produzido a -200 V utilizando carga máxima de 50 mN e em (c) e (d), para o filme produzido a -400 V utilizando carga máxima de 400 mN, ambos à pressão de 8 Pa.

Na curva de carga-descarga mostrada na figura 5.4 (a) está indicada pelas setas a ocorrência de três eventos. O primeiro evento está indicado pela seta numa porção da curva onde não é observada nenhuma discontinuidade bem definida. Entretanto, na análise da derivada (figura 5.4 (b)) fica bem determinado como sendo o início deste evento, ocorrendo a 1187 nm, em aproximadamente 91% da espessura do filme. Como não é observada nenhuma discontinuidade discreta, possivelmente o 1º evento foi formado gradualmente por discontinuidades em pequena escala e tornou-se mais pronunciado a partir de uma certa profundidade de penetração até seu término, indicado pela seta na figura 5.4 (b).

A partir do término deste 1º evento, a curva de carregamento tem sua trajetória mudada até revelar um aumento abrupto no deslocamento da ponta em direção ao

substrato, sendo bastante rápida pois durante a incursão a carga ficou praticamente constante. O início deste processo é marcado pelo 3º evento e está indicado no gráfico da figura 5.4 (b) como sendo o início do 1º degrau.

A curva de carga-descarga da figura 5.4 (c) apresenta os mesmos três eventos indicados no gráfico da figura 5.4 (a). Analisando-se a curva de carga-descarga da figura 5.4 (c), somente o início do 3º evento está claramente definido, enquanto os 1º e 2º eventos não estão bem visíveis. Novamente, recorrendo à derivada da curva de carga-descarga, poderá se identificar a profundidade exata em que se iniciam os eventos. O 1º evento foi observado ocorrer em aproximadamente 74% da espessura do filme.

### 1,3 butadieno 8 Pa

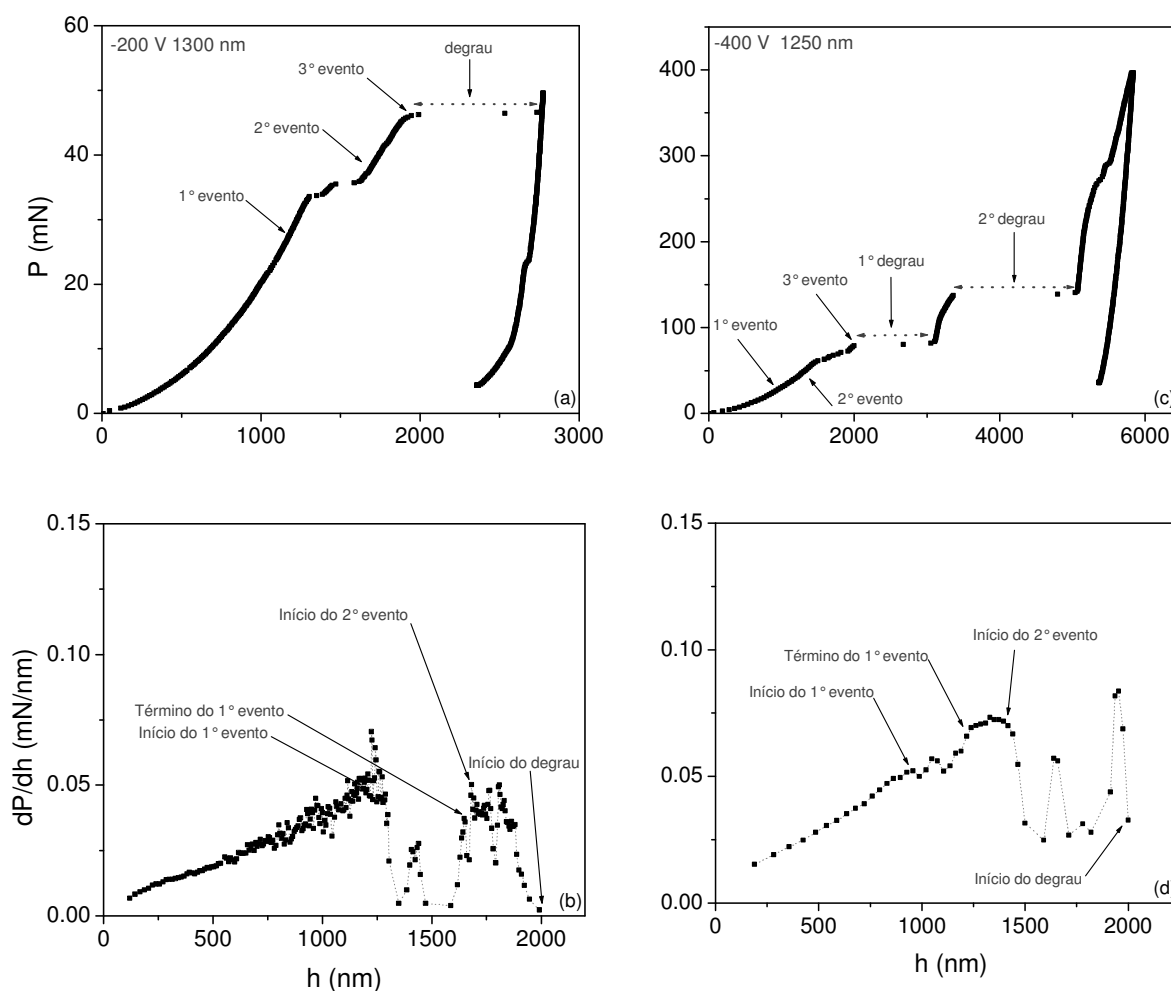


Figura 5.4. Curvas de carga-descarga para filmes de (a-C:H) obtidas a partir do gás 1,3 butadieno em pressão de 8 Pa. Em (a) e (c) usando carga máxima de 50 mN e 400 mN em  $V_b$  de -200 V e -400 V, respectivamente. As respectivas derivadas das curvas são apresentadas nas figuras (b) e (d). Os eventos observados nas curvas de carga-descarga estão associados com os indicados na derivada da curva. As espessuras de cada filme estão indicadas em cada um dos gráficos.

Na região indicada como 2° evento, tanto nas curvas da figura 5.3 quanto nas curvas da figura 5.4 há evidências muito fracas sobre a natureza da fratura. Entretanto, analisando-se as respectivas derivadas das curvas é observado que a partir do final do 1° evento até o início do degrau, a derivada da curva decresce. A princípio, é afirmado que não é devido somente ao efeito do substrato, uma vez que para o filme depositado a -200 V a dureza obtida foi menor do que a do substrato, enquanto que, para o filme produzido a -400 V, a dureza obtida foi maior do que a do substrato, para os filmes produzidos a 2 Pa.

Para os filmes produzidos a 8 Pa, em todas as  $V_b$  os valores de durezas são menores que a do substrato. No entanto, existe uma similaridade entre as duas curvas nessa região. Supõe-se que este comportamento da curva derivada pode estar relacionado com vários eventos: delaminação, trincamento através da espessura do filme, trincamento do substrato ou até mesmo uma combinação desses eventos. Entretanto, isso será analisado mais tarde.

## **5.2 *Estudo da fratura em filmes depositados em plasmas de 1-buteno de diferentes pressões***

As curvas de carga-profundidade ( $P \times h$ ) de indentação e suas respectivas derivadas ( $dP/dh$ ), obtidas em carga máxima de 400 mN, são mostradas nos gráficos da figura 5.5. Em (a) e (b) para o filme de (a-C:H) produzido a -200 V e em (c) e (d) para o filme produzido a -400 V, ambos depositados à pressão de 2 Pa.

Na figura 5.6 são ilustrados os gráficos das curvas de carga-profundidade ( $P \times h$ ) e suas respectivas derivadas ( $dP/dh$ ). Em (a) e (b), para o filme de (a-C:H) produzido a -200 V utilizando carga máxima de 50 mN. Ainda na figura 5.6 (b) é apresentada a curva da 1ª derivada para o mesmo filme, utilizando carga máxima de 400 mN. Esta última curva citada foi colocada para comparação com a curva da figura 5.5 (b), com 50 mN de carga máxima e 2 Pa. Em (c) e (d), são mostrados os dados para o filme produzido a -400 V utilizando carga máxima de 400 mN, ambos à pressão de 8 Pa.



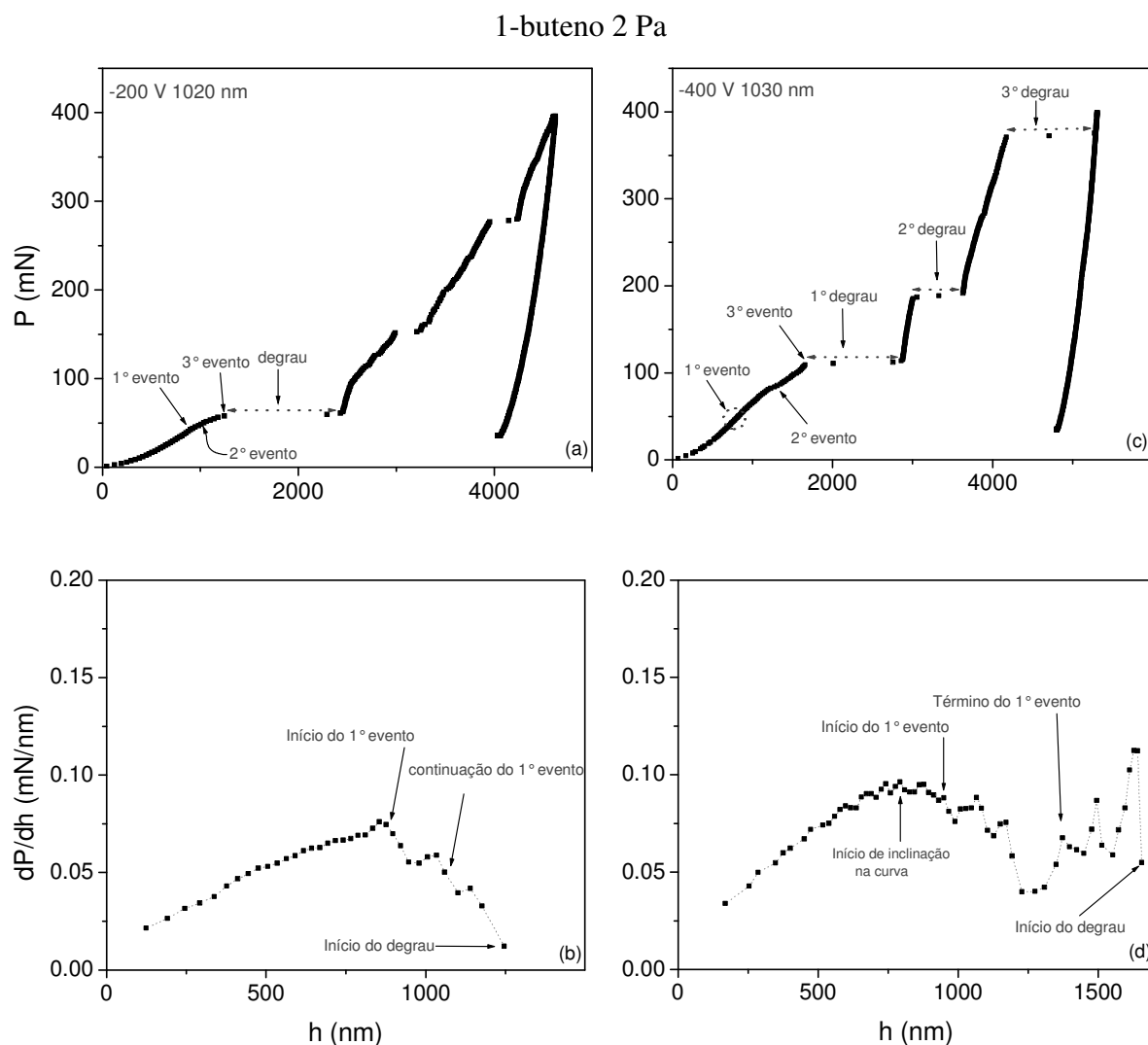


Figura 5.5. Curvas de carga-descarga para filmes de (a-C:H) obtidas a partir do gás 1-buteno em pressão de 2 Pa. Em (a) e (c) usando carga máxima 400 mN em  $V_b$  de  $-200\text{ V}$  e  $-400\text{ V}$ , respectivamente. As respectivas derivadas das curvas são apresentadas nas figuras (b) e (d). Os eventos observados nas curvas de carga-descarga estão associados com os indicados na derivada da curva. As espessuras de cada filme estão indicadas em cada um dos gráficos.

## 1-buteno 8 Pa

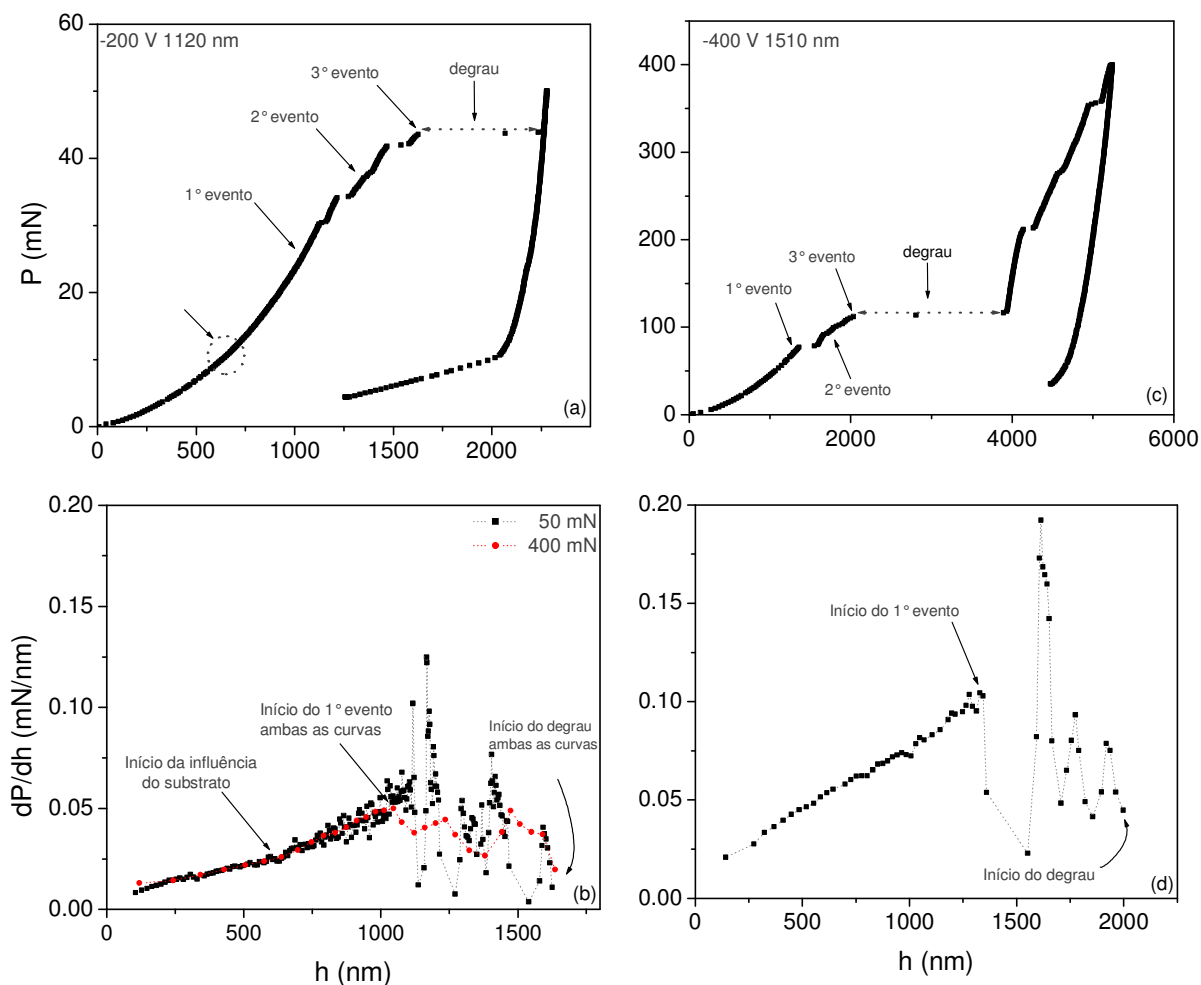


Figura 5.6. Curvas de carga-descarga para filmes de (a-C:H) obtidas a partir do gás 1-buteno em pressão de 8 Pa. Em (a) e (c) usando carga máxima 50 e 400 mN em  $V_b$  de  $-200$  V e  $-400$  V, respectivamente. As respectivas derivadas das curvas são apresentadas nas figuras (b) e (d). Os eventos observados nas curvas de carga-descarga estão associados com os indicados na derivada da curva. As espessuras de cada filme estão indicadas em cada um dos gráficos. A derivada obtida a 400 mN é plotada para comparação com 1-buteno a 2 Pa.

Para os filmes do gás buteno produzidos a 2 Pa, os percentuais de nucleação das trincas são menores do que aqueles apresentados nos filmes produzidos a 8 Pa. Analisando-se o efeito da pressão de buteno, em todas as  $V_b$ , nota-se que, na maioria dos filmes que possuem maior tensão residual e maior dureza, a nucleação inicial da trinca ocorre antecipadamente, isto é, num menor percentual de espessura relativa ( $h_c/t \times 100$  (%)), onde  $h_c$  é a profundidade onde ocorre o início de nucleação da trinca,  $t$  é a espessura do filme.

### 5.3 Estudo da fratura em filmes depositados em plasmas de metano em diferentes pressões

A figura 5.7 mostra curvas de indentação em (a) e (c) produzidas em filmes preparados a partir de metano a 2 Pa e com polarização de  $-60$  e  $-400$  V, respectivamente, e suas correspondentes derivadas em (b) e (d).

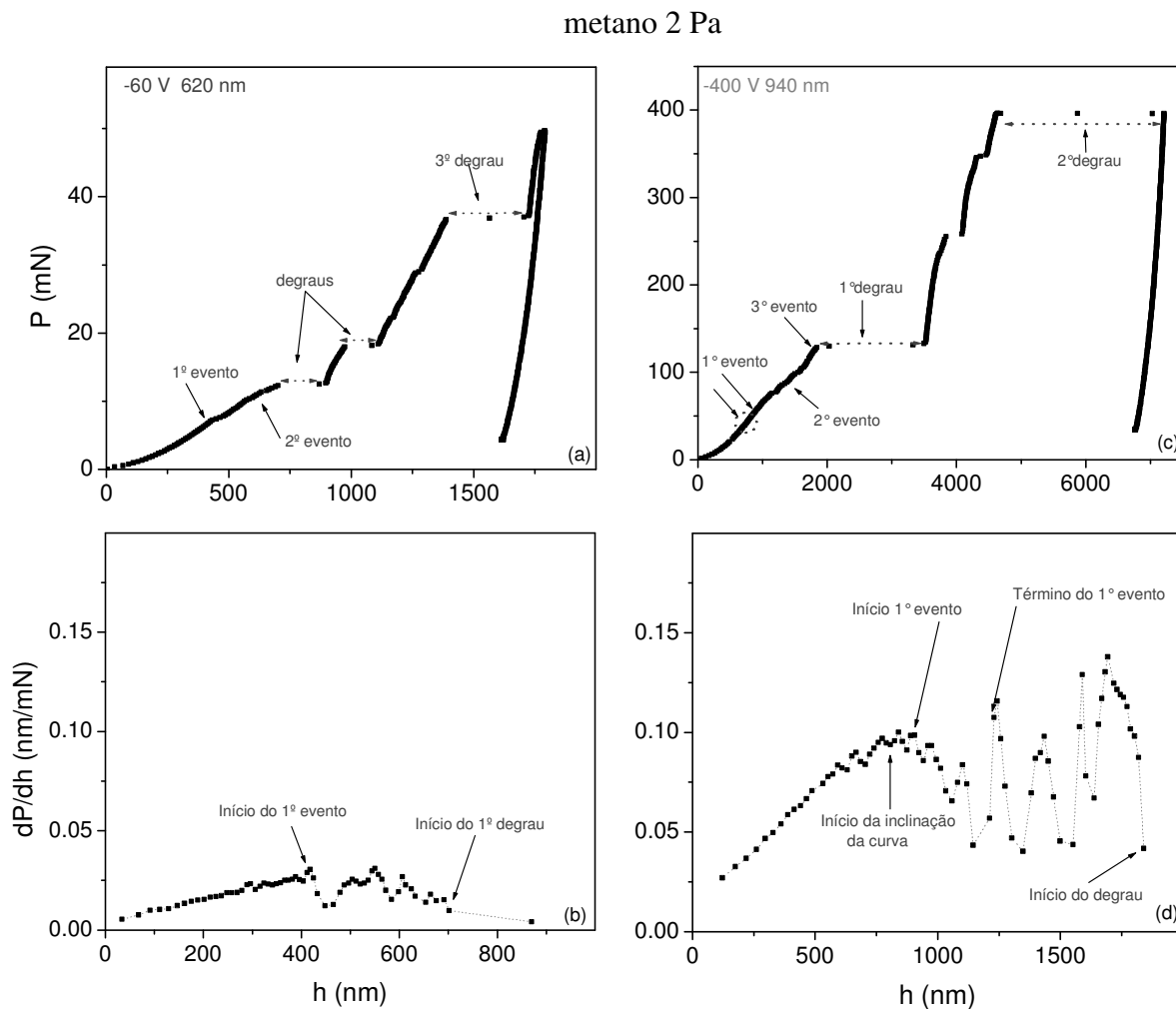


Figura 5.7. Curvas de carga-descarga para filmes de (a-C:H) obtidas a partir do gás metano em pressão de 2 Pa. Em (a) e (c) usando carga máxima 50 e 400 mN em  $V_b$  de  $-60$  V e  $-400$  V, respectivamente. As respectivas derivadas das curvas são apresentadas nas figuras (b) e (d). Os eventos indicados nas curvas de carga-descarga estão associados com aqueles indicados na derivada da curva. As espessuras de cada filme estão indicadas em cada um dos gráficos.

Os gráficos (a) e (c) da figura 5.8 mostram curvas de carga-descarga obtidas de indentação feitas nos filmes de (a-C:H) depositados empregando o gás metano em  $V_b$  de  $-60$  V e  $-400$  V, utilizando carga máxima de 50 e 400 mN, respectivamente.

A pressão utilizada no processo de deposição foi de 8 Pa para ambos os filmes. Os resultados da 1ª derivada das respectivas curvas, acima mencionadas, são apresentados nos gráficos (b) e (d). A curva da 1ª derivada para o filme obtido em  $V_b$  de  $-60$  V apresenta um comportamento diferente em relação ao resultado da 1ª derivada para o filme obtido em  $V_b$  de  $-400$  V.

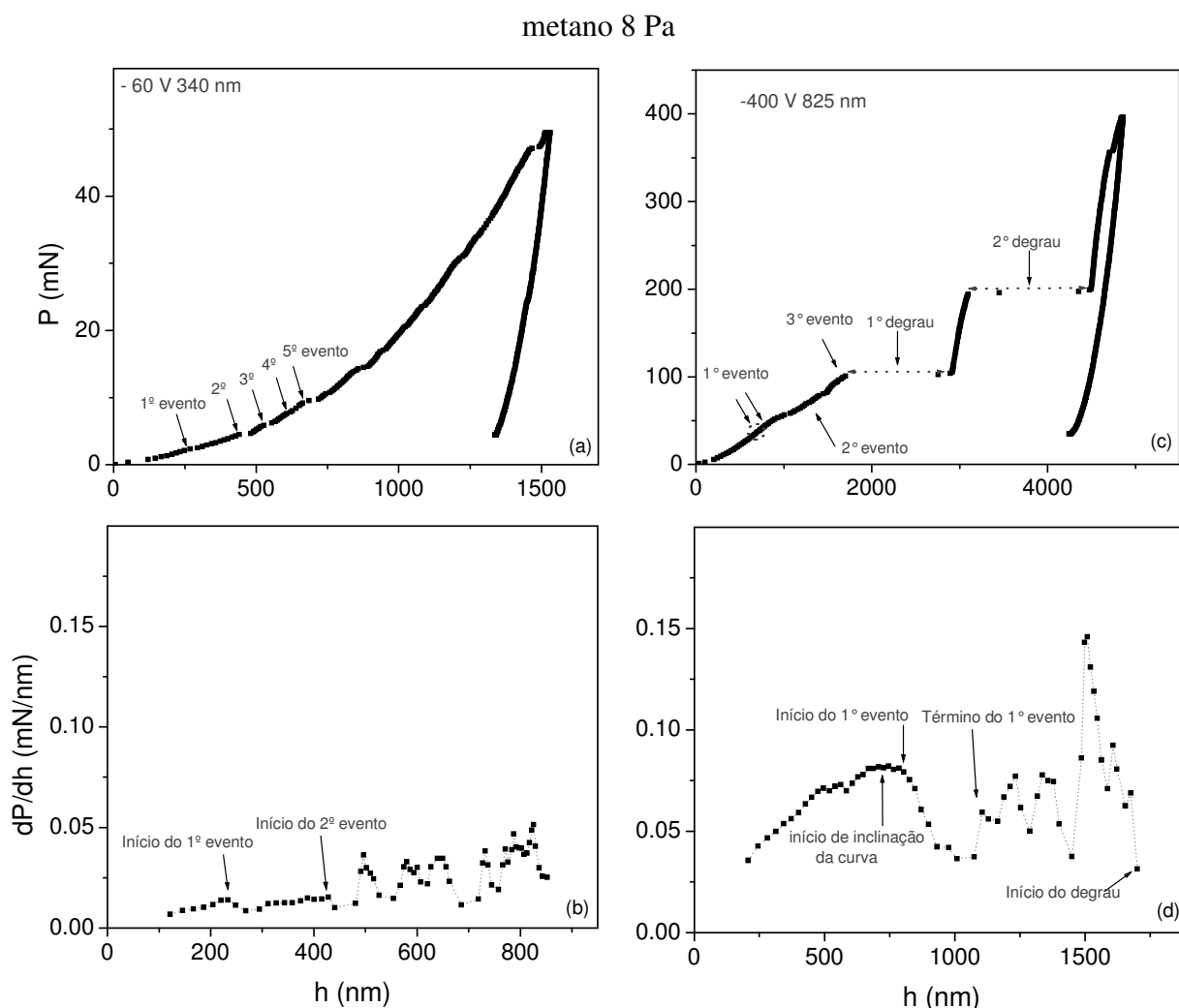


Figura 5.8. Curvas de carga-descarga para filmes de (a-C:H) obtidas a partir do gás metano em pressão de 8 Pa. Em (a) e (c) usando carga máxima 50 e 400 mN em  $V_b$  de  $-60$  e  $-400$  V, respectivamente. Em (b) e (d) é mostrado as respectivas derivadas das curvas. Os eventos indicados nas curvas de carregamento estão associados com àqueles indicados na derivada da curva. As espessuras dos filmes estão indicadas nos gráficos.

Para os filmes obtidos utilizando gás metano, é observada uma similaridade no comportamento das curvas obtidas de filmes preparados com diferentes pressões para todas as tensões de autopolarização, com exceção dos filmes produzidos a  $-120$  V. Neste caso, enquanto no filme produzido a 2 Pa os percentuais do início de trincamento e do degrau são altos, no filme produzido a 8 Pa esses percentuais são bem menores.

É verificado que os filmes depositados a partir do gás 1,3 butadieno em pressão de 2 Pa apresentam o percentual de trincamento levemente maior nos filmes produzidos em  $V_b$  de -60, -120 V e -370 V do que naqueles produzidos nas tensões de -200, -250, e -400 V. Ainda no mesmo filme, analisando a ocorrência do início do degrau, foi verificado que no filme produzido com  $V_b = -60$  V que ele ocorreu num valor percentual 2 vezes maior do que a espessura do filme. Pode ser sugerido que, até a formação do degrau, somente a ponta do indentador tenha atravessado o filme, e toda a parte restante do filme sob o indentador estava sendo empurrado contra o substrato. O degrau ocorreu no momento em que todo o filme em torno do penetrador foi rompido formando uma trinca tipo anel. Nem todo o degrau gerado na curva de carregamento representa a formação de uma trinca do tipo lascamento em torno do indentador. Nas outras tensões não houve nenhum padrão estabelecido.

No filme depositado a 8 Pa, o comportamento apresentado para o trincamento inicial em função da  $V_b$  é similar àquele apresentado no filme a 2 Pa. Entretanto, os percentuais onde ocorre a nucleação da trinca são menores mesmo quando apresentam tensões residuais similares. Isso nos indica que nos filmes obtidos a partir do gás 1,3 butadieno e nas  $V_b$  estudadas, não é somente a tensão residual presente nos filmes responsável pelo início e propagação de trincas. Há outros fatores e parâmetros que devem ser levados em conta como, por exemplo, a dureza e a pressão. Já os percentuais onde ocorrem as formações do degrau apresentam similaridades muito grandes em relação aos filmes obtidos em 2 Pa e em todas as  $V_b$  estudadas.

Na tabela 5.1 é mostrado o percentual  $h_c/t \times 100$  (%) para os filmes de (a-C:H) a partir de três diferentes gases e em duas pressões de trabalho. O percentual indicado em 1° significa o ponto inicial da fratura. Ele é tido como sendo aquele ponto onde ocorre a nucleação da trinca, a qual sob carregamento continua crescendo até a fratura completa do filme, indicada como sendo o início do degrau.

A seguir, será realizada uma discussão mais detalhada sobre as discontinuidades observadas nas curvas de indentação.

Tabela 5.1. Percentual  $h_c/t \times 100$  (%) para os filmes de (a-C:H) a partir de três diferentes gases e em duas pressões de trabalho.

$V_b$ (V)	1,3 Butadieno				1- Buteno				Metano			
	2 Pa		8 Pa		2 Pa		8 Pa		2 Pa		8 Pa	
	1°	início do degrau	1°	início do degrau	1°	início do degrau	1°	início do degrau	1°	início do degrau	1°	início do degrau
-60	102	212	120	200	67	92	78	175	67	113	73	129
-120	103	134	88	148	102	132	88	154	114	211	76	118
-200	95	154	91	153	84	125	94	144	100	165	117	168
-250	95	120	87	129	78	152	110	135	97	161	117	186
-370	104	128	98	126	60	130	116	196	80	173	98	160
-400	93	149	74	160	72	112	90	134	95	195	95	200

## **5.4 Análise e discussão geral das curvas de ( $P \times h$ ) e ( $dP/dh \times h$ )**

Todos os filmes utilizados neste trabalho, obtidos usando os 3 gases, nas seis  $V_b$  e nas duas pressões de trabalho, foram analisados. Algumas curvas de  $P \times h$  foram escolhidas para serem mostradas nos gráficos (a) e (c) das figuras 5.3 a 5.8., as quais exibem comportamentos semelhantes que podem ser associados a fenômenos específicos, como será mostrado. Entretanto, as curvas da 1ª derivada obtidas para essas mesmas amostras apresentam algumas variações entre elas.

Embora esteja aparentemente claro onde os eventos iniciais começam na curva de carregamento a partir da resposta da derivada, uma análise muito cuidadosa faz-se necessária para interpretar e associar descontinuidades obtidas nas curvas de carregamento com as possíveis fraturas induzidas por nanoindentação, pois uma série de fenômenos pode ser detectada das curvas de carga-descarga geradas por nanoindentação. A importância em associar corretamente as fraturas às descontinuidades correspondentes produzidas nas curvas está no fato de que estas podem ser usadas para estimar a energia de deformação necessária para criar uma trinca.

### **5.4.1 Fraturas no substrato Si (100)**

Inicialmente, é importante indicar e correlacionar as pequenas oscilações e incursões que ocorrem na curva de carregamento durante os testes de nanoindentação somente no substrato para, posteriormente, poder distingui-los nas curvas produzidas por nanoindentação no sistema filme/substrato.

A figura 5.9 mostra duas curvas de ( $P \times h$ ) com características diferentes de indentação obtidas para o substrato de Si (100) utilizando ponta canto de cubo e cargas de 60 e 200 mN ((a) e (c), respectivamente). Ao lado de cada figura é mostrada a 1ª derivada de cada curva de carregamento, em (b) e (d). Na curva de carregamento do gráfico de  $P \times h$  conduzido a 60 mN (figura 5.9 (a)) são observadas três pequenas descontinuidades indicadas pelas setas, sendo a 1ª em torno de 15 mN. Na curva da 1ª derivada os correspondentes eventos estão também indicados pelas setas.

No gráfico da figura 5.9 (c) é observado e está indicado pelas setas um nº maior de pequenas descontinuidades em relação ao gráfico da figura 5.9 (a). É observado ainda, a

presença de um extenso degrau em aproximadamente 101 mN. Li et al.[36, 40] usando ponta canto de cubo não observaram formação de degrau em indentações feitas em substrato de Si (100) com cargas de até 120 mN. Neste estudo observou-se somente a presença de várias e pequenas descontinuidades, sugerindo que a formação do degrau extenso que ocorre na curva de carregamento de indentações obtidas em sistemas filme/substrato resulta do filme e não do substrato.

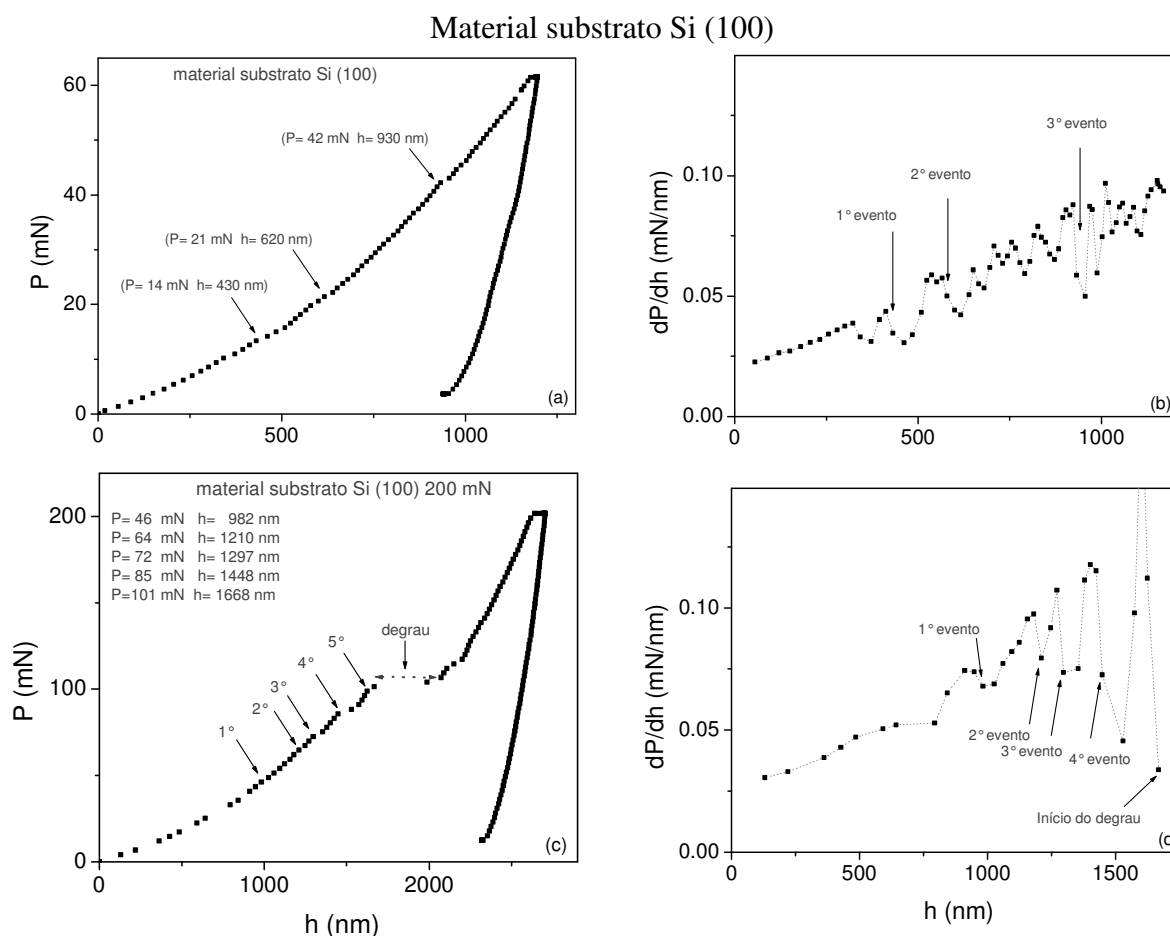


Figura 5.9. Curvas de carga-descarga de indentação realizadas com ponta canto de cubo somente no material substrato Si (100) em (a) e (c) e suas respectivas derivadas em (b) e (d) para cargas de 60 e 200 mN, respectivamente. As setas indicam as descontinuidades apresentadas nas curvas.

Já está bem estabelecido que as oscilações ou pequenos degraus observados nas curvas de indentações em Si (100) são causados principalmente pela transformação de fase sofrida no Si sob a ponta muito fina do penetrador [39,41]. Então, é sugerido que aqueles pequenos degraus indicados como eventos nas curvas de carregamento da figura 5.9, sejam relacionados à transformação do Si, a qual ocorre quando o Si está sob compressão [75, 82, 83].



Pequenos avanços (descontinuidades) na curva da figura 5.9 (a), são conhecidos também como “pop-in”. É um pequeno avanço repentino do penetrador para dentro do material durante o carregamento, daí a formação de pequenos degraus.

Na figura 5.10, são mostradas as micrografias correspondentes às curvas de carga-descarga de indentações feitas no substrato de Si (100) mostradas na figura 5.9 com carga de 60 mN (a) e carga de 200 mN (b). Nas micrografias a letra (R) indica a formação de trinca radial e a letra (L) a formação da trinca lateral. Geralmente, a formação de trincas radiais se dá nos cantos da impressão residual e ocorrem no ciclo de descarregamento, quando indentados com indentadores pontiagudo [63].

Entre duas trincas radiais é observada ainda a formação de trinca lateral, a qual também é formada durante o ciclo de descarregamento [63]. Então, as formações destas trincas podem estar associadas com as descontinuidades apresentadas na curva de descarregamento das figuras 5.9. Li et al [36] também observaram pequenas descontinuidades na curva de descarregamento, juntamente com micrografias de SEM mostrando significativa delaminação, o que sugere a presença de trincas laterais, que poderiam estar associadas com as descontinuidades nas curvas de descarregamento (em seu experimento).

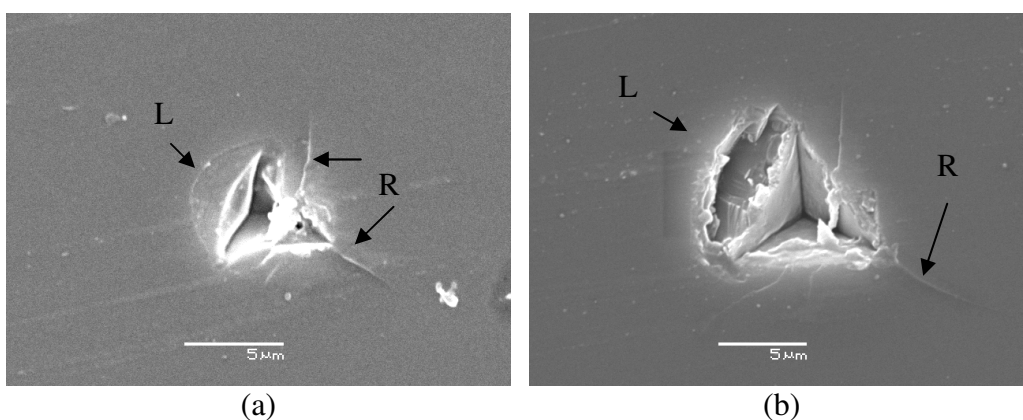


Figura 5.10. Micrografias obtidas por (MEV) para as curvas da figura 5.9, obtidas usando ponta canto de cubo, com 60 mN (a) e 200 Mn (b). Na figura (L) indica trinca lateral e (R).

#### 5.4.2. Fraturas no sistema filme/substrato

Após análise da 1ª derivada da curva de carregamento de indentação para todos os filmes, em todas as tensões e nas duas pressões de trabalho, foi observado que há dois

comportamentos qualitativos para as curvas. Um comportamento para filmes que apresentam valores de dureza até 10 GPa, e outro comportamento para os filmes que apresentam altos valores de dureza, os quais em nosso caso, chegaram em torno de 23 GPa. Sendo assim, isto sugere que pode haver também mais do que uma estrutura e sequência de formação de trincas. No primeiro caso trata-se de um filme com valor de dureza menor do que a do substrato. No outro caso, trata-se do inverso.

#### 5.4.2.1 Fraturas no sistema filme/substrato: 1-butenos

Aqui os eventos que ocorreram nas curvas de carregamento nos experimentos realizados neste estudo até o 1º degrau são correlacionados com as imagens obtidas após as indentações. Será utilizado como exemplo um filme de carbono obtido usando o gás 1-butenos com  $V_b = -200$  V e pressão de 8 Pa.

Nas figuras 5.11 (a) a (c) são mostradas as curvas de indentação obtidas com 20, 40 e 60 mN de carga máxima nos filmes de (a-C:H) sobre substrato de Si (100) utilizando ponta canto de cubo. Em 5.11 (d) a (f) estão as micrografias obtidas por MEV das indentações das respectivas curvas (a), (b) e (c). O filme tem espessura em torno de 1  $\mu$ m.

No gráfico (figura 5.11 (a)), somente pequenas oscilações são observadas no final da curva de carregamento e nenhum trincamento ou fratura foi observado na micrografia. Com relação à delaminação, a qual é conhecida como sendo a separação existente entre o filme e o substrato, e ao arqueamento do filme (buckling), não foram observados ocorrerem em torno da indentação uma vez que o filme não apresenta saliências em torno da mesma. Somente foi observada a formação da impressão residual deixada pelo indentador após ser retirada a carga total aplicada durante a indentação (figura 5.11 (d)).

Nos testes realizados no substrato de Si (100), nas mesmas condições utilizadas na figura 5.10 (a), foram observadas pequenas oscilações na curva de carregamento (fig. 5.9 (a)) a partir de 15 mN de aplicação de carga. Nesse caso, como a ponta não atravessou o filme, essas pequenas oscilações apresentadas no final da curva da figura 5.11 (a) podem estar relacionadas à presença de tensões cisalhantes na interface filme/substrato.

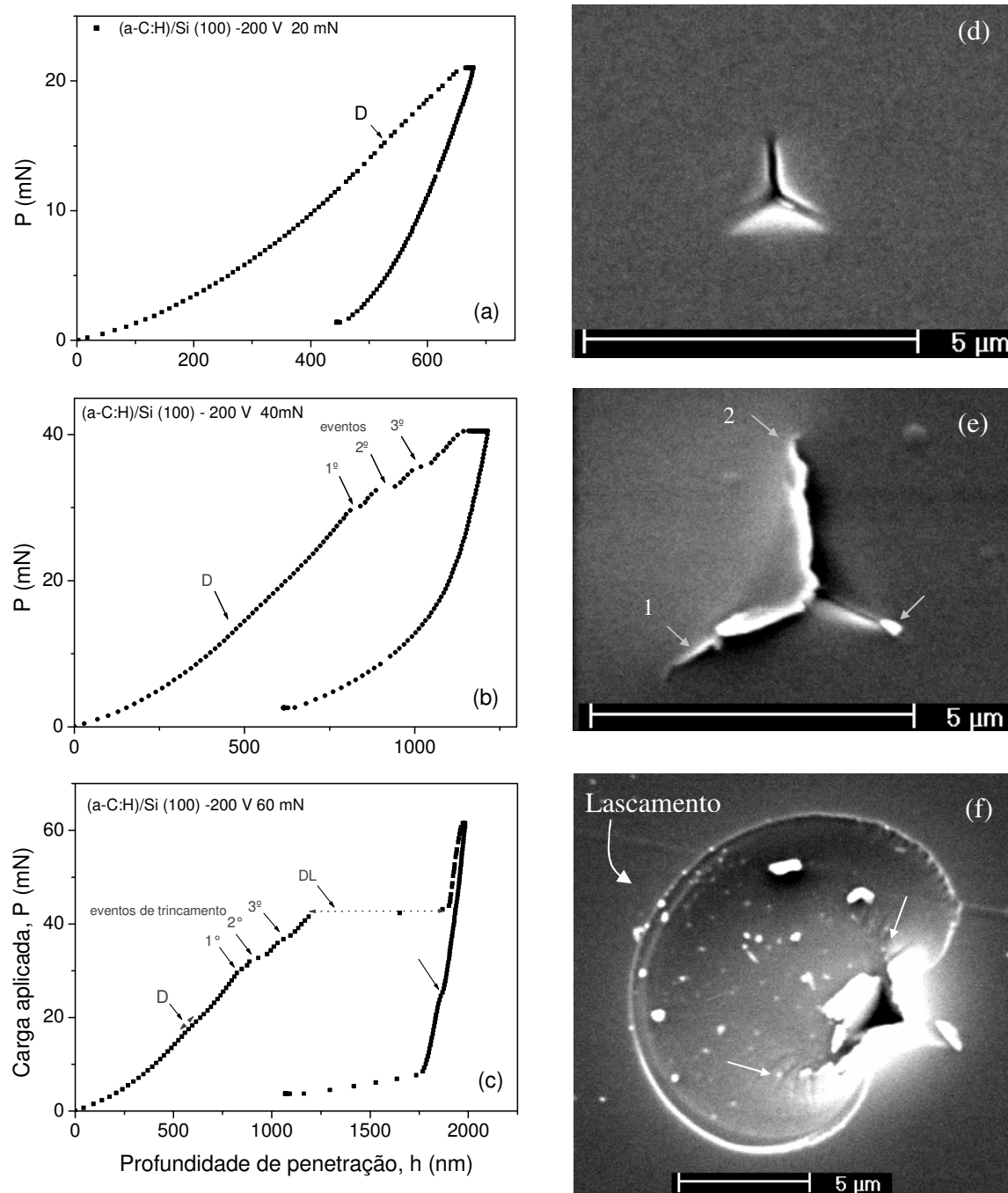


Figura 5.11 (a) a (c). Curvas de carga-descarga de indentações realizadas em (a-C:H) a partir do gás 1-buteno utilizando ponta canto de cubo. Ao lado em (d-f), as respectivas micrografias obtidas por MEV. As cargas utilizadas são: 20 mN (a), 40 mN (b), 60 mN (c). A tensão de autopolarização utilizada foi de -200 V.

Ainda na figura 5.11 (a), é entendido que tanto a curva de carregamento como a de descarregamento são uma combinação do sistema filme/substrato, uma vez que não existe nenhuma mudança drástica na curva de carregamento o que poderia indicar uma maior resposta do substrato em relação ao filme. Entretanto o local indicado pela letra “D” no

gráfico indica o início de uma leve inclinação na curva podendo ser decorrente da presença de tensões cisalhantes na interface filme/substrato. O resultado da 1ª derivada da curva de carregamento da figura 5.11 (a) é apresentado na figura 5.12 (a). Nenhum evento é observado na curva. O comportamento da derivada é linear até o momento que está indicado pela seta, mantendo-se constante a partir daí. Ainda que a curva deixa de ser linear, não é observado nenhum evento transitório que indique a formação de trincamento no filme ou substrato.

A figura 5.11 (b) mostra a curva de carga por profundidade de penetração de indentação realizada em carga máxima de 40 mN. Na curva de carregamento é observada a existência de eventos indicados pelas setas. Ao lado, na respectiva micrografia obtida por MEV, é observado que o filme está levantado em um dos lados da impressão indicando a presença de delaminação e arqueamento do filme em torno da indentação. Ambos são delimitados pela presença de duas trincas radiais, as quais têm origem nos cantos da impressão residual [63].

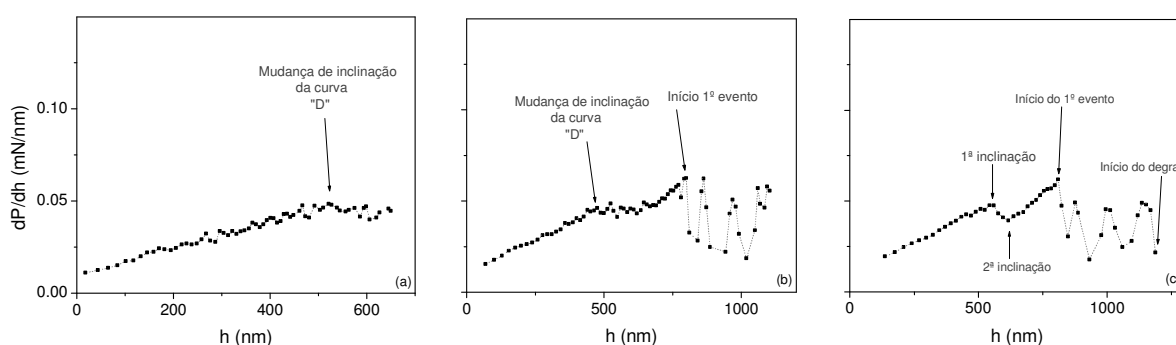


Figura 5.12. 1ª derivada durante carregamento para curvas da figura 5.11. Em (a) 20; em (b), 40; em (c), 60 mN.

Ainda na figura 5.11 (b) a seta sozinha na micrografia está indicando um pedaço de filme. Supõe-se que foi separado durante o processo de fratura. Existe uma grande evidência experimental indicando que os eventos e platôs que aparecem nas curvas de carga-descarga durante a nanoindentação estão associados com a formação de trincas no material indentado [31,39,40,49].

Através da análise qualitativa obtida de observações experimentais, uma provável sequência de eventos ocorrida durante a nanoindentação no sistema filme/substrato da figura 5.11 (b) é sugerida, a qual justificaria os eventos observados na curva de carregamento:

1. Durante o carregamento a ponta pontiaguda do penetrador empurra o revestimento de encontro ao substrato.
2. À medida que a carga aumenta o filme está sendo tensionado a partir da ponta do indentador e limitado pelos seus lados.
3. Em contrapartida, existe uma reação da matriz do filme, a qual suporta o filme tensionado.
4. O início do trincamento se daria sob a ponta do indentador e logo abaixo do mesmo.
5. Seguindo, a propagação da fratura se daria pelas arestas do penetrador, iniciando de baixo para cima até atingir os cantos do indentador.

Desenhando as observações acima, pode-se representar a forma pela qual poderia ter ocorrido a fratura do filme observada na micrografia da figura 5.11 (b). A representação esquemática mostrada na figura 5.13 representa o início da fratura sob a ponta do indentador e a propagação dela através das arestas.

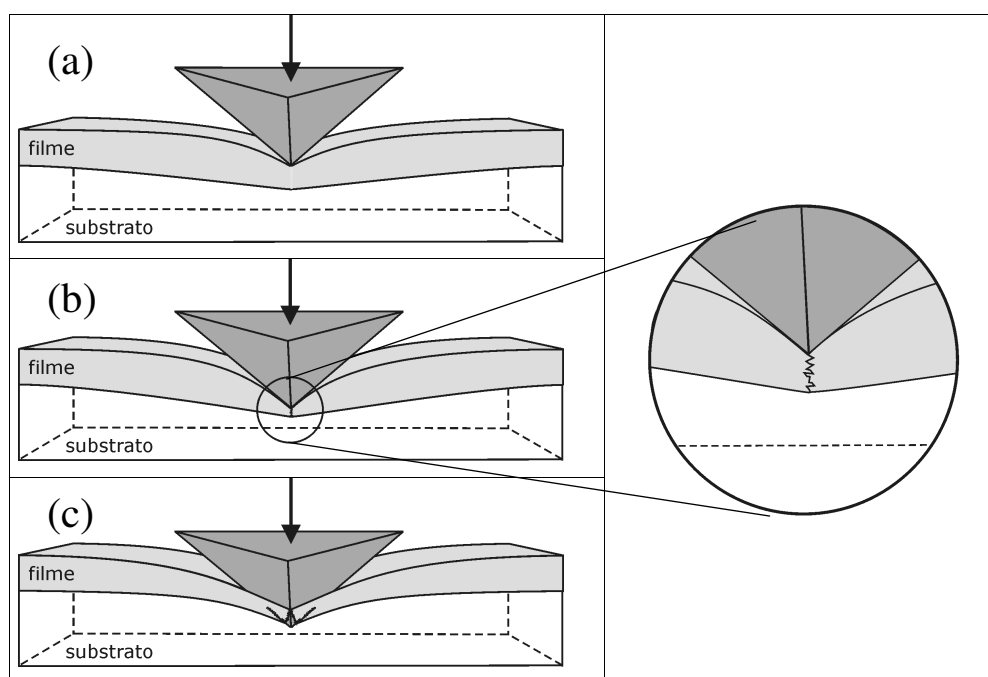


Figura 5.13. Ilustração esquemática em três momentos representando uma sequência de eventos durante o teste de indentação num sistema filme/substrato. Em (a) o indentador empurra o revestimento de encontro ao substrato; em (b) se dá o início da fratura sob a ponta do indentador (mostrado o detalhe em magnificação); em (c) a propagação da fratura através do filme e das arestas do penetrador.

Continuando esta análise, a possível sequência de eventos formulada acima é comparada com os eventos obtidos na curva de carregamento (figura 5.11 (b)) durante o teste de nanoindentação. Não há grandes inclinações na curva, mas, a partir da descontinuidade indicada pela letra D no gráfico da figura 5.11 (b) há uma leve indicação da mudança na inclinação da curva de carregamento, sugerindo uma maior resposta do

substrato e um aumento das tensões cisalhantes na interface filme/substrato. Isso pode ser confirmado analisando-se a curva da 1ª derivada (figura 5.12 (b)), onde ocorre um pequeno patamar na curva derivada iniciando a partir da indicação “D”. Como o primeiro evento indicado ocorreu antes mesmo do indentador atingir a espessura do filme (em aproximadamente 800 nm), é possível que neste ponto houve o início do trincamento sob a ponta e logo abaixo do indentador o qual resultou na formação do primeiro evento.

Note que, a partir do primeiro evento, para carga com cerca de 30 mN (fig. 5.11(b)), a curva de carregamento continua da mesma forma. Então, até este momento supõe-se que ocorreu somente o início do trincamento e da propagação da trinca sob a ponta do indentador, não tendo esta ainda atravessado o revestimento, pois toda área restante da ponta em contato com o filme ainda suportaria o indentador.

O segundo evento indicado na curva de carregamento da mesma figura pode estar associado à nucleação de trincas pelas arestas do indentador. Agora a ponta estaria em contato com o substrato, e as trincas se propagariam através da interface e no substrato. É suposto que o início e a propagação da trinca através das arestas do indentador, indicadas pelas setas 1 e 2 na micrografia da figura 5.11 (e) ocorreram simultaneamente, uma vez que se encontravam sob mesmo carregamento. Seguindo esta análise, é acreditado que o terceiro evento, ainda da figura 5.11 (b), foi devido ao avanço da ponta através do filme atingindo a superfície do substrato, estando ainda em contato com o filme.

Mesmo tendo ocorrido a fratura do filme por duas arestas da impressão, ainda restou uma aresta sem fratura do revestimento e por isso, não houve um avanço rápido desta para dentro do substrato. Deve ser notado também que, a partir do instante em que a ponta atinge o substrato, ocorre uma mudança na inclinação da curva logo após o último evento. O evento observado na sequência pode ser atribuído a fraturas no substrato, uma vez que cargas a partir de 15 mN já podem produzir trincamento no Si, e estes podem estar associados à pequenos degraus, como também foi observado por Li et al.[36].

Na figura 5.11 (c) é mostrada a curva de carga-descarga de indentação do mesmo filme utilizando carga máxima de 60 mN. Ao lado está a micrografia obtida por MEV correspondente à curva (c). Há uma semelhança entre as curvas de carga-descarga da figura 5.11 (b) e (c) quando comparadas até a carga de 40 mN. Esta semelhança indica que possivelmente ocorreram os mesmos eventos até então. A letra “D” indicada na figura 5.11 (c) indica possivelmente uma região de acomodação da ponta no filme à medida que a ponta está sendo suportada por ele, e este está sendo suportado pelo substrato. Ela corresponde às duas mudanças de direção na curva da 1ª derivada (figura 5.12 (c)).

Andrew e Trevor [39], estudando revestimentos sobre substratos de Si quando penetrados com pontas pontiagudas, observaram um gradiente na curva de carregamento à medida que o indentador empura o revestimento e este se aproxima do substrato durante a indentação. Nesse caso, a resposta do substrato torna-se muito mais importante

Finalmente, com o aumento da carga é observado no gráfico da figura 5.11 (c) a formação de um grande aumento na profundidade de penetração com carga constante de aproximadamente 43 mN. Nesse momento o filme foi totalmente rompido. No gráfico o degrau está indicado pela seta e “DL” (degrau do lascamento). Neste instante o indentador não está mais sendo suportado somente pelo filme e avança rapidamente até o substrato. Esse grande degrau está associado com a formação da segunda trinca em forma de anel no filme através da espessura [36]. Isto está associado com a formação do lascamento do filme, como pode ser observado pela indicação de lascamento na micrografia correspondente associada à curva da figura 5.11 (c). Durante o descarregamento ocorre uma mudança na inclinação da curva correspondente à transformação de fase sofrida pelo Si (indicada pela seta), como também já foi comentado anteriormente neste trabalho e observado em Bradby et al.[75, 82, 83]. É observado ainda que, no final do descarregamento da curva da figura 5.11 (c), ocorre uma recuperação elástica proveniente da parte do filme que não lascou, a qual força o penetrador para cima quando a carga aplicada é baixa.

Nesse sentido, comparando as curvas de descarregamento da figura 5.11 (b) e (c), é observada uma discrepância entre as mesmas, pois enquanto em (b) ocorreu uma recuperação elástica grande em (c) ocorreu pouca recuperação elástica. O caso onde ocorreu a recuperação elástica grande possivelmente foi devido à soma das energias elásticas armazenadas no filme e no substrato durante a indentação, pois a maior parte do filme permaneceu em contato com a ponta até próximo ao final do descarregamento. Por outro lado, em (c), após o rompimento do filme por causa da segunda trinca em forma de anel a ponta estava livre e penetrou no substrato até o final do carregamento. Durante o descarregamento a energia elástica é somente do substrato durante praticamente todo este evento. Nesse caso, a deformação plástica ocorrida no substrato mostra ser maior do que a do filme.

Na micrografia obtida por MEV correspondente ao gráfico da figura 5.11 (c) são observadas algumas dobras a partir dos cantos da impressão, as quais estão indicadas pelas setas. Uma idéia é que elas sejam formadas durante a indentação quando o filme é

tensionado pela ponta do indentador e limitado pelas arestas do mesmo, tendo sofrido delaminação.

Os filmes obtidos usando o gás 1,3 butadieno apresentam formação de trincas e fraturas similares às dos filmes obtidos do gás 1-buteno. É sabido que a área sob a curva de carregamento pode ser definida como a energia total consumida para fraturar o filme. Esta energia será usada para estimar a tenacidade à fratura dos filmes de 1,3 butadieno e buteno. Dessa maneira, a sequência de eventos para os filmes de 1,3 butadieno será discutida em uma seção posterior quando será estimada a tenacidade à fratura desses filmes.

#### **5.4.2.2 Fraturas no sistema filme/substrato: metano**

Para os filmes obtidos a partir do gás metano e em todas as tensões, a sequência de eventos foi bastante diferente. Os filmes de maior dureza não apresentaram trincas radiais, delaminação, arqueamento do filme (buckling) ou lascamentos.

Um dos objetivos desse trabalho foi o de medir a tenacidade à fratura através de eventos de fraturas. Sendo assim, não havendo eventos de fratura favoráveis à aplicação dos métodos, não é possível medir a tenacidade à fratura nos filmes de metano. Uma observação a ser feita é que os filmes de metano visualizados com microscopia ótica após testes de indentação não apresentaram interesse imediato de nossa parte. Sendo assim, eles foram enviados de volta à sua origem para outros fins, não havendo nova possibilidade de refazê-los.

Para discutir alguns detalhes sobre os eventos para os filmes de metano, foi utilizado como exemplo as curvas de indentação obtidas para  $V_b = -60$  V e  $V_b = -400$  V e utilizando uma pressão de 8 Pa, as quais são mostradas nos gráficos (a) e (c) da figura 5.8. O comportamento entre elas é similar, inclusive para os filmes depositados em pressão de 2 Pa.

Da figura 5.8 (a) pode-se verificar que, na curva de carga-descarga para 50 mN de carga máxima, nenhum grande degrau é observado, somente pequenos eventos. O 1º evento é marcado por uma discreta mudança na inclinação da curva em aproximadamente 250 nm. Ele pode ser visto com maior detalhe na 1ª derivada da curva em (b), o qual está indicado como sendo o início do 1º evento. O 1º evento deve estar associado com o início de formação de trinca sob o indentador, possivelmente devido à alta concentração de tensão gerada na região do contato. Supõe-se que o início da trinca tenha ocorrido somente



sob a ponta e perpendicular à superfície do filme, se propagado em direção ao substrato até o rompimento do filme, o qual resultou na formação do 2º evento. Se a trinca tivesse ocorrido em torno do indentador e atravessado o filme, ocorreria a formação de um degrau na curva de carregamento, como sugerido por Li et al [36,40] e pode ser visto na representação esquemática da figura 2.10 no capítulo II. Ainda em (a), admite-se que o 1º e 2º eventos pertençam à formação de trincas no filme enquanto, os demais eventos indicados no mesmo gráfico são creditados a deformações pertencentes ao substrato. Isto é sugerido pela característica do resultado da 1ª derivada da figura 5.8 (b) quando comparada com a curva da 1ª derivada da figura 5.9 (b), sendo esta somente para o substrato. Outra alternativa seria a alteração da proporção da penetração da ponta no filme. Mesmo que o filme a partir do 2º evento continue sustentando totalmente o penetrador, a ponta do mesmo estaria em contato com o substrato, promovendo as pequenas oscilações na curva (5.8 (a)).

Ao contrário do que ocorreu na curva de carregamento da figura 5.8 (a), na curva de carga-descarga obtida em 400 mN de carga máxima, além dos eventos iniciais também é observado a formação de grandes degraus. A curva de carga-descarga da figura 5.8 (c) é similar às curvas mostradas para os filmes de 1,3 butadieno e 1-butenos. Porém, a formação de trincas nos filmes de metano não segue o mesmo padrão da formação de trincas obtidas para os filmes de butadieno e buteno, nas mesmas condições de indentação.

Na figura 5.14 são mostradas duas micrografias óticas, ambas obtidas com mesmo aumento. Em (a), para o filme com  $V_b = -60$  V, e em (b) para  $V_b = -400$  V, ambos à pressão de 8 Pa e carga máxima de 400 mN. Em (b) a seta está indicando a impressão na qual foi obtida a curva de carga-descarga de indentação da figura 5.8 (c).

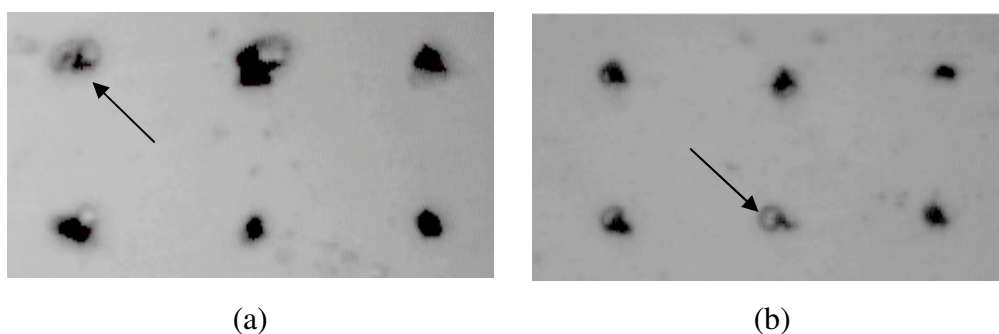


Figura 5.14. Micrografia ótica de indentações feitas em filmes de (a-C:H) a partir do gás metano. Em (a), a  $-60$  V e em (b), a  $-400$  V. Ambos à pressão de 8 Pa e carga máxima de 400 mN. Em (b) a seta está indicando a impressão na qual foi obtida a curva de carga-descarga de indentação da figura 5.8 (c).

É observado que os testes de indentações produziram impressões maiores para o filme obtido em  $-60$  V. Isto é justificável uma vez que o filme produzido na tensão de  $-60$  V apresenta valor de dureza e espessura menores.

Na maioria das indentações é observado somente o trincamento através da espessura do filme, como pode ser comprovado através da curva de carga descarga (figura 5.8 (c)). A ruptura do filme pode ter sido responsável pelo 1º degrau observado na mesma curva. A partir do 1º degrau a curva de carregamento sofre uma grande mudança de direção. Mesmo a ponta já estando em contato com o substrato, e este sendo menos duro do que o filme, a curva deveria estar inclinada para a direita após o rompimento do filme. Entretanto, mesmo a ponta já tendo atravessado o filme, este ainda continua em contado com as paredes do indentador, suportando-a.

Com relação ao 2º degrau observado na curva 5.8 (c), é entendido que é devido ao trincamento no substrato, pois já existe carga suficiente para produzi-lo.

Mesmo as micrografias não estando em condições excelentes para análise, pode-se notar que, na maioria das indentações, não é percebida a presença de lascamentos significantes em torno das indentações, nem há indícios de que o filme em torno das mesmas está levantado, o qual indicaria a presença de delaminação do mesmo. Por isso, acredita-se que o 1º degrau na curva da figura 5.7 (c) resulta do trincamento por toda espessura do filme em torno do indentador. Na maior parte a fratura ocorre devido à alta tensão de tração na área de contato entre a ponta e o filme.

Uma representação esquemática desse tipo de trincamento pode ser observada na figura 2.10, representado o 1º estágio. Essa formação de trinca foi observada na maioria dos filmes obtidos a partir do gás metano.

Na figura 5.14 (a), na impressão indicada pela seta há a formação de trincas laterais, possivelmente induzidas por trincas laterais ocorridas no substrato.

Trincamentos através de toda a espessura ocorreram em torno do penetrador em filmes com alta dureza (metano em 2 e 8 Pa e buteno em 2 Pa) enquanto nos filmes que apresentam baixos valores de dureza (butadieno em 8 Pa e buteno em 8 Pa) ocorre uma sequência de eventos: deformação elásto-plástica, delaminação, arqueamento e lascamento do filme.

## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

### TENACIDADE À FRATURA

Nesta seção serão apresentados os resultados da tenacidade à fratura calculada utilizando separadamente os modelos já detalhados nos capítulos II e III. Posteriormente, será proposto um método alternativo para determinar a energia dissipada durante o processo de trincamento do filme. Esta nova forma de calcular a energia dissipada será utilizada para determinar a tenacidade à fratura fazendo uso das expressões usadas nos dois modelos já descritos.

Primeiramente, serão mostrados os valores de tenacidade obtidos do modelo apresentado por Toonder et al.[48,49]. Em seguida, é usado o modelo proposto por Li et al. [36,40]. Ambos os modelos são baseados na determinação da energia dissipada durante a ocorrência do lascamento do filme.

Inicialmente, é mostrada na figura 6.1 uma micrografia obtida por microscopia de força atômica de uma indentação realizada em filme de (a-C:H) a partir do gás 1,3 butadieno utilizando carga máxima de 200 mN, usando ponta Berkovich.

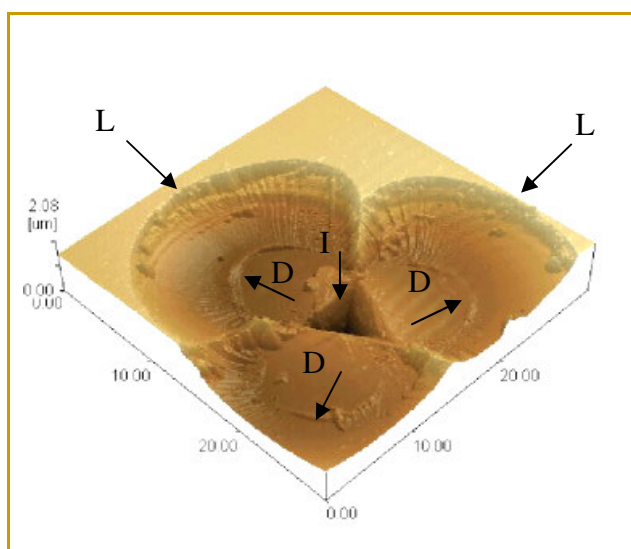


Figura 6.1. Microscopia de força atômica de nanoindentação em filmes de (a-C:H) a partir do gás 1,3 butadieno utilizando ponta Berkovich. Os lascamentos, a impressão da indentação e as marcas da delaminação estão indicados com setas e com as letras (L), (I) e (D), respectivamente.

Na fig. 6.1, três áreas lascadas podem ser notadas e estão indicadas pelas setas e a letra (L) em seus contornos. A impressão residual da indentação (no centro) e as marcas da delaminação estão indicadas pelas setas e pelas letras (I) e (D), respectivamente.

Como já descrito na seção 2.6 e verificado em nossos experimentos (figura 5.11), o fenômeno do lascamento é precedido pela delaminação do filme, a qual é causada principalmente pela falta de adesão entre o filme e o substrato durante a aplicação da carga.

Um exemplo de delaminação ocorrida na interface filme/substrato, nos filmes obtidos usando o gás 1,3 butadieno e à pressão de 8 Pa, pode ser observado nas imagens de microscopia de força atômica da figura 6.2. Em 6.2 (a), a imagem é observada de topo, onde, a região mais clara representa o filme levantado. Em 6.2 (b), a imagem é observada de perfil, revelando nitidamente que o filme apresenta-se levantado, ou seja, separado do substrato. Em ambas as figuras o evento está indicado por uma seta. Um desenho esquemático da delaminação foi descrito na seção 2.6, figura 2.11.

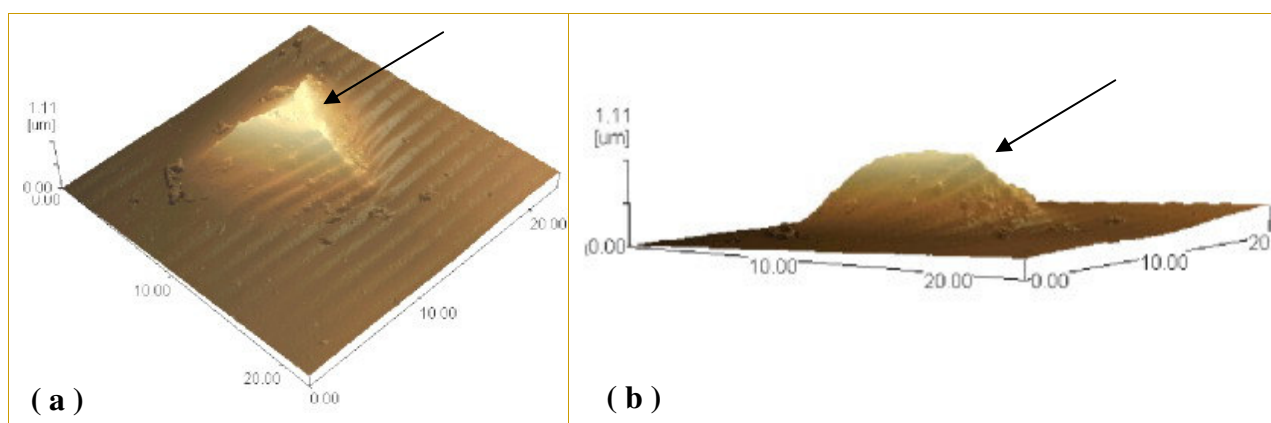


Figura 6.2. Microscopia de força atômica de indentação em filme de (a-C:H) utilizando carga máxima de 200 mN utilizando ponta Berkovich. A seta está indicando o arqueamento do filme (fenômeno conhecido com delaminação) durante a indentação. Em (a), vista de cima. Em (b), vista de perfil da mesma indentação.

Na tabela 6.1, estão descritos os gases e parâmetros utilizados na obtenção dos filmes de (a-C:H) que produziram trincamento, delaminação e lascamento sob aplicação de carga durante os ensaios de nanoindentação. Estes filmes serão alvo deste estudo mais detalhado neste capítulo, visando a determinação da tenacidade à fratura.

Tabela 6.1. Gás,  $V_b$ , Pressão usados na deposição dos filmes de (a-C:H) assim como as pontas utilizadas na indentação.

Gás	$V_b$	Pressão	Ponta
1,3 Butadieno	-200 V	8 Pa	Berkovich
1-Buteno	-120 V, -200 V, -250 V	8 Pa	Berkovich
1-Buteno	-120 V, -200 V, -250 V	8 Pa	Canto de cubo

## 6.1 Tenacidade à Fratura: Filmes de (a-C:H), 1,3 butadieno a 8 Pa

### 6.1.1 Área sob às curvas de carga x profundidade de penetração – 1ª aproximação

Curvas de carga-descarga de indentações, junto com as correspondentes micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas na figura 6.3. As indentações foram feitas nos filmes de (a-C:H) obtidos usando o gás 1,3 butadieno sobre substrato de Si com  $V_b = -200$  V utilizando ponta Berkovich.

A curva da força x profundidade de penetração até a carga máxima de 150 mN (figura 6.3 (a)) é suave. Nenhum evento é observado na curva enquanto aquelas obtidas para cargas máximas de 200, 225 e 250 mN (figuras 6.3 (b), (c) e (d), respectivamente) apresentam pequenas descontinuidades, além da formação do degrau.

Na micrografia correspondente à curva em (a) não é observada a formação de trincamento, somente a impressão residual. Na micrografia correspondente à curva (b) é observada a formação da delaminação. Nas micrografias correspondentes a (c) e (d) ocorre a formação de duas e três áreas lascadas, respectivamente.

A tenacidade à fratura é calculada utilizando a energia dissipada durante a fratura. A forma de obtenção da energia dissipada já foi descrita detalhadamente na seção 2.6.3. A área entre as curvas de carga-descarga da figura 6.3 foi estimada e as energias irreversíveis dissipadas em função da carga aplicada obtida durante as indentações são mostradas nos gráficos das figuras 6.4.

Ainda para o mesmo filme de (a-C:H), foi observada a formação de eventos de lascamento quando indentados também com ponta Berkovich, mas utilizando carga máxima de 250 mN. Para este caso, as curvas carga x profundidade de penetração obtidas utilizando carga máxima de 250 mN, juntamente com suas respectivas micrografias são mostradas na figura 6.5. Nesta figura, em (a) é observada a formação de duas áreas lascadas, em (b) a formação de três áreas lascadas.

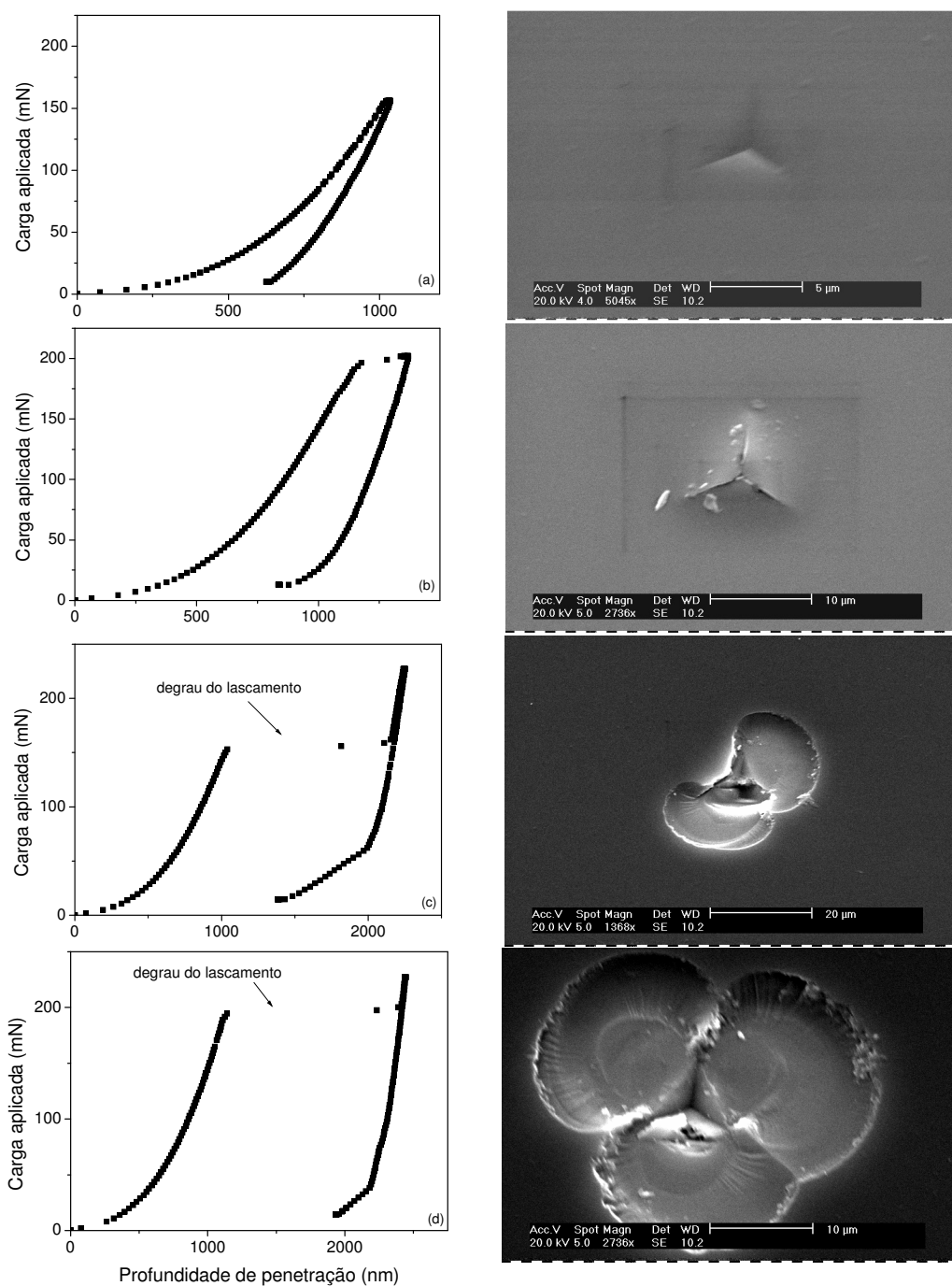


Figura 6.3. Curvas de carga-des carga de indentações feitas em filmes de (a-C:H) a partir do gás 1,3 butadieno em  $V_b$  de  $-200$  V sobre substratos de Si (100). Ao lado, micrografias (MEV) correspondentes às respectivas curvas. As cargas utilizadas são: em (a), impressão residual obtida à 150 mN; em (b), delaminação obtida em 200 mN; em (c), (d) indentações com 2 e 3 lascamentos utilizando carga máxima de 225 mN. A ponta utilizada foi Berkovich.

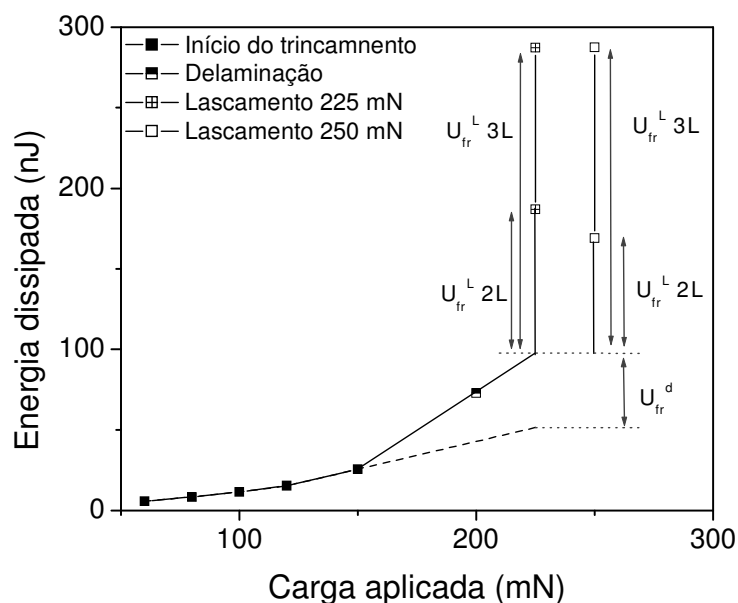


Figura 6.4. Gráfico de energia irreversível dissipada durante a indentação em função da carga aplicada das indentações da figura 6.3 usando carga de 225 mN, e da figura 6.5 para carga máxima de 250 mN.  $U_{fr}^d$  indica a energia da delaminação,  $U_{fr}^L$  indica a energia do lascamento. 2L e 3L indicam respectivamente, duas e três áreas lascadas.

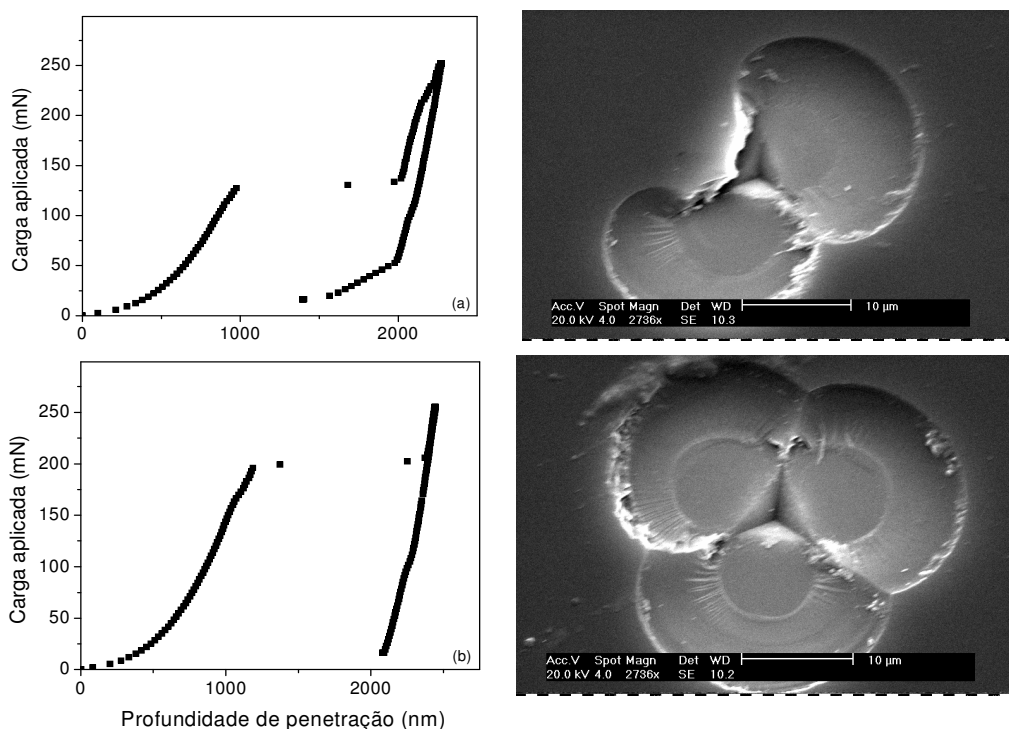


Figura 6.5. Curvas de carga-descarga de indentações feitas em filmes de (a-C:H) obtidos usando gás 1,3 butadieno em  $V_b = -200$  V sobre substratos de Si (100), junto com as respectivas micrografias. A carga máxima utilizada foi de 250 mN. As energias foram plotadas no gráfico da figura 6.4.

### 6.1.2 Área projetada sobre o degrau do lascamento - 2ª aproximação

A energia utilizada para calcular a tenacidade à fratura nesta 2ª aproximação foi estimada da área projetada sobre o degrau formado na curva de carregamento durante o lascamento do filme.

A figura 6.6 mostra as curvas de carga x profundidade de penetração para a carga máxima de 225 mN, são mostradas em (a) e (b) e para carga máxima de 250 mN, em (c) e (d). Na mesma figura, são mostradas as respectivas áreas projetadas da curva de carregamento a partir do início do degrau até alcançar o mesmo deslocamento do final do degrau. A área obtida usando este procedimento sobre o degrau foi calculada e, de acordo com a aproximação proposta por Li et al. [36,40], corresponde a energia utilizada na formação do degrau devido ao lascamento do filme. As curvas são as mesmas mostradas em (c) e (d) da figura 6.3 e em (a) e (b) da figura 6.5.

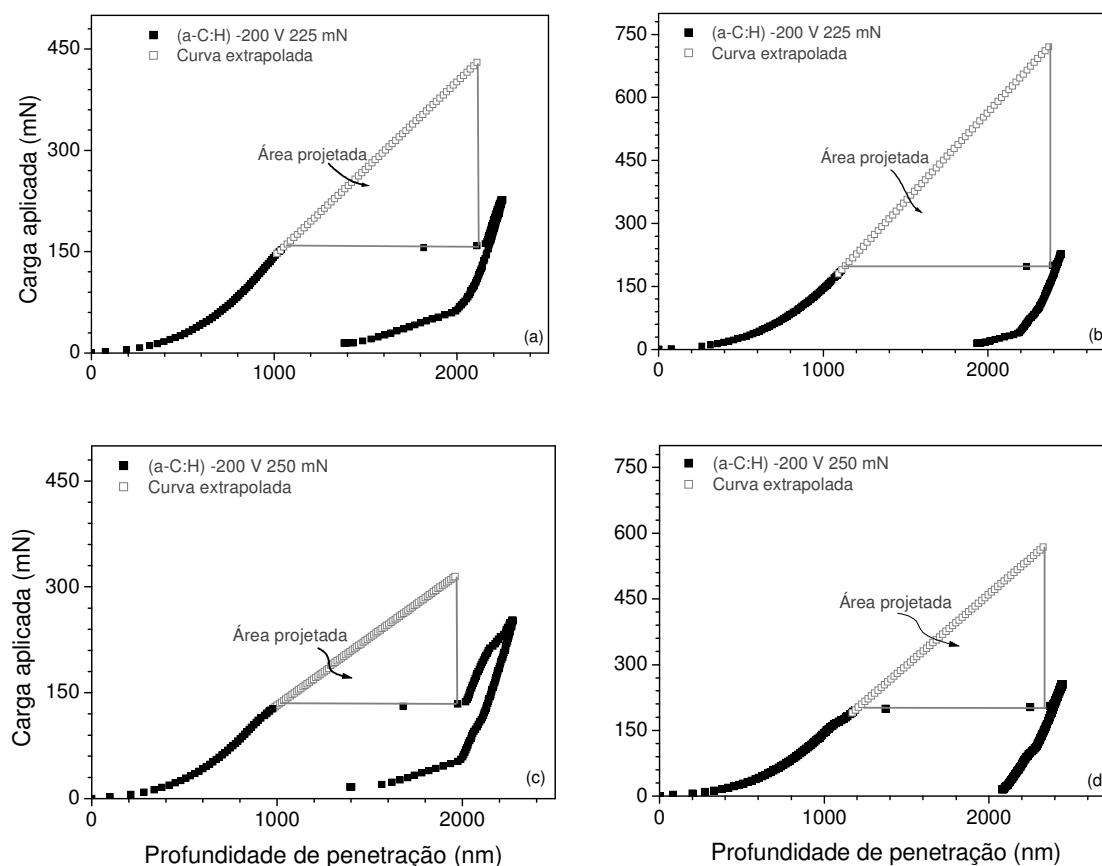


Figura 6.6. Curvas de carga-descarga de indentações feitas em filmes de (a-C:H) a partir do gás 1,3 butadieno em  $V_b$  de  $-200$  V sobre substratos de Si (100), mostrando as áreas projetadas sobre o degrau do lascamento. A carga máxima utilizada foi de 225 mN em (a) e (b) e de 250 mN em (c) e (d).



Na tabela 6.2 estão listados todos os parâmetros utilizados para calcular a tenacidade à fratura. Na tabela 6.3 são mostrados todos os valores de energia e de  $K_{IC}$  medidos.

Tabela. 6.2. Parâmetros usados no cálculo,  $K_{IC}$  comuns aos dois métodos.

P (mN)	E' (GPa)	C <sub>R</sub> (μm)	C <sub>d</sub> (μm)	N	t (μm)	θ (°)	t' (μm)
225	42,67	5,265	10,53	2	1,0	10,9	5,28
225	42,67	5,475	10,95	3	1,0	10,9	5,28
250	42,67	5,09	10,18	2	1,0	10,9	5,28
250	42,67	5,235	10,47	3	1,0	10,9	5,28

Tabela 6.3. Valores de energia e de  $K_{IC}$  para filmes de (a-C:H) do 1,3 butadieno.

U (nJ)			$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	
P (mN)	M1	M2	M1	M2
225	90	140	3,3	4,1
225	190	323	3,9	5,0
250	73	86	3,0	3,3
250	190	206	3,9	4,1

Os resultados calculados para  $K_{IC}$  podem ser comparados na tabela 6.3. Os resultados indicados em M1 foram obtidos das equações 2.35 e 2.36 usando a aproximação proposta por Toonder et al [48,49]. Os resultados indicados em M2 foram obtidos da equação 2.32 usando o modelo proposto por Li et al [36,40].

Os valores obtidos para  $K_{IC}$  a partir do método M1 e M2 estão aproximadamente entre 3 e 5 (MPa.m<sup>1/2</sup>). Mesmo que os valores tenham sido obtidos para o mesmo filme, há uma grande discrepância eles. Quando comparados o menor e o maior valor de  $K_{IC}$  dentro do cada método é verificado que há uma discrepância em até 50 % para os valores calculados por M2 e em torno de 30 %, para os valores calculados por M1.

Supõe-se que a grande diferença de energia dissipada para a formação de 2 e 3 lascamentos, estimada a partir dos dois métodos, seja possivelmente um dos fatores que proporciona a grande discrepância observada nos valores de  $K_{IC}$  calculados. A razão para alta diferença de energia dissipada pode ter sido influenciada pela combinação de vários fatores, os quais podem ser entendidos quando se comparar as curvas de carga-descarga da

figura 6.6: 1º, é notado que durante a formação de dois lascamentos (curvas (a) e (c)) a profundidade do penetrador alcançada em carga máxima é menor do que a profundidade alcançada durante a formação de três lascamentos (curvas (b) e (d)); 2º, a recuperação elástica da curva de descarregamento é maior nas curvas (a) e (c) do que em (b) e (d); 3º, a formação do degrau, a qual está associada com a formação das áreas lascadas no filme durante a indentação, aconteceu em aproximadamente 150 mN para os dois casos em que houve a formação de duas áreas lascadas e em aproximadamente 210 mN para os dois casos onde houve a formação de três áreas lascadas.

As observações acima indicam que a formação precoce de somente duas áreas lascadas pode ter levado a uma menor dissipação de energia durante a indentação. Neste estudo e nas situações onde houve formação de áreas lascadas durante as indentações, foi percebida a presença de somente uma, duas e no máximo três áreas lascadas. Isso é devido ao formato geométrico da ponta utilizada neste estudo.

Geralmente, quando não há formação da trinca e fratura em forma de anel em torno de toda área do penetrador e por toda espessura do filme, como é sugerido por Li et al. [36,40] e observado no 1º estágio da figura 2.10, existe a possibilidade de existir um vínculo entre o filme e o substrato. Então, no caso onde houve a formação de somente duas áreas lascadas, a explicação mais provável é que não houve formação da trinca em forma de anel por toda circunferência da ponta. Além disso, é pensado ainda que a pequena área do filme onde não ocorreu lascamento tenha ficado em contato e sob a ponta durante todo o carregamento e na maior parte do descarregamento. Durante o carregamento este vínculo entre filme e substrato foi responsável pela menor profundidade de penetração alcançada durante a indentação (1º fator) e durante o descarregamento responsável pela maior recuperação elástica mostrada nas curvas (a) e (c) da figura 6.6.

### **6.1.3 Tenacidade à Fratura: Filmes de (a-C:H), 1-buteno 8 Pa**

#### **6.1.3.1 Área sob as curvas de carga x profundidade de penetração – 1ª aproximação**

Os gráficos de carga x profundidade de penetração e imagens utilizadas para estimar a tenacidade à fratura dos filmes de (a-C:H) obtidos usando o gás 1-buteno são

aqueles mostradas na figura 5.11 (seção 5.4.2.1-cap.V). Naquela seção foi descrita como acontece toda a dinâmica de evolução das trincas.

Da mesma forma que na seção 6.1.1, a área entre as curvas de carga descarga das indentações da figura 5.11 foram estimadas, sendo que as energias irreversíveis dissipadas em função da carga aplicada podem ser observadas no gráfico da figura 6.7.

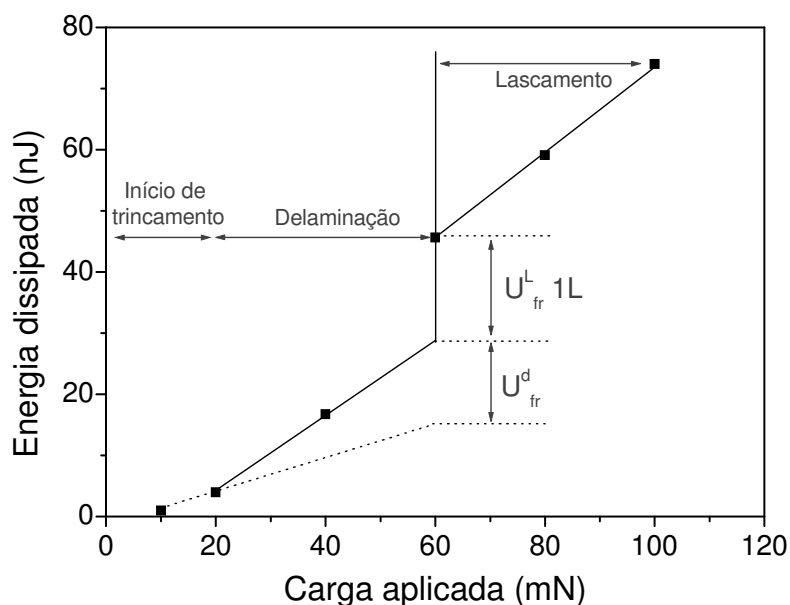


Figura 6.7. Gráfico de energia irreversível dissipada durante a indentação em função da carga aplicada. O filme indentedo foi de (a-C:H) obtido usando gás 1-buteno sobre substrato de Si (100) produzido com  $V_b = -200$  V. A ponta utilizada foi a canto de cubo.

### 6.1.3.2 Área projetada sobre o degrau do lascamento - 2ª aproximação

A energia utilizada para calcular a tenacidade à fratura nesta 2ª aproximação foi estimada da área projetada sobre o degrau formado na curva de carregamento durante o lascamento do filme.

A curva de carga-descarga da indentação mostrada na figura 6.8 é a mesma curva mostrada na figura 5.11 (c), obtida em carga máxima de 60 mN. Agora, mostra-se também a respectiva área projetada da extrapolação da curva. A área obtida sobre o degrau foi calculada, sendo equivalente à energia utilizada na formação do degrau.

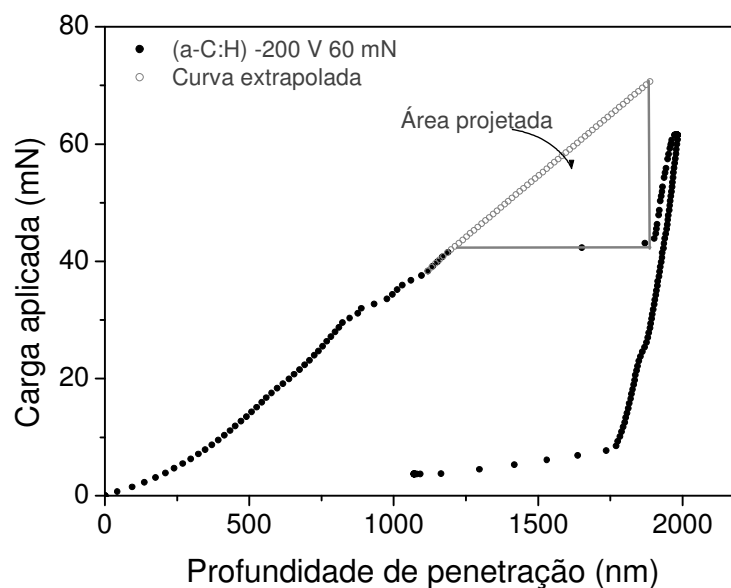


Figura 6.8. Curva de carga-descarga de indentações feitas em filmes de (a-C:H) a partir do gás 1-buteno com  $V_b = -200$  V, juntamente com a curva extrapolada. A carga máxima utilizada foi de 60 mN. O gráfico é o da figura 5.10 (c).

Na tabela 6.4 estão listados todos os parâmetros utilizados para calcular a tenacidade à fratura e na tabela 6.5 são mostrados os valores de energia e de  $K_{IC}$  medidos.

Tabela. 6.4. Parâmetros usados no cálculo,  $K_{IC}$  comuns aos dois métodos.

P (mN)	$E'$ (GPa)	$C_R$ ( $\mu\text{m}$ )	$C_d$ ( $\mu\text{m}$ )	N	t ( $\mu\text{m}$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	$t'$ ( $\mu\text{m}$ )
60	65,8		5,95	1	1,0	14,2	4,07
60	65,8	2,975		1	1,0	14,2	4,07

Tabela 6.5. Valores de energia e de  $K_{IC}$  para filmes de (a-C:H) do 1-buteno.

U (nJ)		$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	
M1	M2	M1	M2
16,8	9,6	3,8	2,9

Os valores calculados do M1 e M2 para  $K_{IC}$  estão aproximadamente entre 2,89 e 3,81 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Da tabela 6.5 é observado que o valor da tenacidade à fratura calculada usando o método M1 é maior do que o valor calculado usando o método M2 em aproximadamente 32 %. É observado que a diferença do valor calculado entre os dois métodos é da mesma proporção do que a encontrada para os valores de tenacidade calculados para os filmes de (a-C:H) obtidos usando gás 1,3 butadieno, observados na

tabela 6.3. Entretanto, enquanto para o filme de 1-butenos com penetrador canto de cubo o valor encontrado usando o método M1 é maior do que para o método M2, para o filme de 1,3 butadieno usando penetrador Berkovich os valores de  $K_{IC}$  calculados a partir do método M2 são maiores do que aqueles calculados usando M1. Para ambos os casos a diferença de valores entre os métodos chega a 30 %.

Esta grande diferença de valores calculados para  $K_{IC}$  se deve à forma como a energia dissipada é calculada, uma vez que são utilizados métodos diferentes de obtenção de energia para o evento do lascamento, os quais diferem um do outro quantitativamente. Possíveis erros podem vir também da determinação dos comprimentos das trincas devido às irregularidades da área da trinca.

Após uma análise das formas como as energias foram calculadas por esses métodos, verificou-se uma variação significativa que merecia uma nova abordagem. O conceito de energia dissipada deve ser melhor avaliado e, para tanto, a seguir será feita uma abordagem dos eventos que ocorrem em cada situação para ser proposto um novo método. Nessa nova metodologia de obtenção de energia dissipada durante o evento do lascamento, a análise detalhada das energias dissipadas leva em conta, com maior cuidado, a dissipação de energia na deformação do substrato, a qual é descontada dos valores usados em métodos anteriores.

#### **6.1.4 Proposta de um novo método de obtenção de Energia da fratura**

Uma nova metodologia de obtenção de energia foi proposta, a fim de obter um valor de energia dissipada durante o evento do lascamento que minimize a diferença entre os valores de tenacidades calculados pelos diferentes métodos.

Inicialmente, é revisto todos os possíveis fenômenos observáveis que ocorrem no sistema filme/substrato durante o ciclo completo de indentação. Para fins de simplicidade, os fenômenos observáveis serão obtidos das curvas de carga-descarga da indentação, juntamente com as micrografias dos eventos obtidas por MEV.

Durante um experimento real, onde uma ponta dura é pressionada para dentro do material, podem ocorrer diversos eventos de fraturas. Estes eventos, na maioria das vezes, se manifestam através de pequenas descontinuidades e degraus produzidos na curva de carregamento do teste de nanoindentação. Isto implica na liberação de energia elástica armazenada no sistema filme/substrato para criação de novas superfícies. Esses eventos na sua maioria são bastante conhecidos [36,39-41,48,49] e já foram analisados nas seções anteriores. A grande dificuldade está em decifrar qual realmente é a energia responsável por cada evento determinado. Já foi descrito por Li et al.[36,40] que para o trincamento interfacial, por exemplo, não existe nenhuma característica evidente na curva de carregamento que indique que ele ocorreu. Todavia, a modificação da derivada das curvas de carregamento talvez possa ser um bom indício.

Como nosso objeto de interesse é conhecer qual a energia liberada na formação do lascamento para obtenção da tenacidade à fratura, foi escolhida a micrografia da figura 5.11 (c), a qual apresenta uma área lascada, que está associada com o degrau apresentado na curva de carregamento da figura 5.11 (c).

Dessa maneira, a área sob a curva de indentação do sistema filme/substrato estudado foi dividida em três áreas. Cada uma corresponde ao trabalho feito pelo indentador durante o teste de nanoindentação.

As diferentes áreas são identificadas como área  $W_1$ ,  $W_2$  e  $W_3$ , como pode ser observado no gráfico da figura 6.9. A idéia básica é separar os eventos de fraturas durante o teste de nanoindentação do sistema filme/substrato estudado.

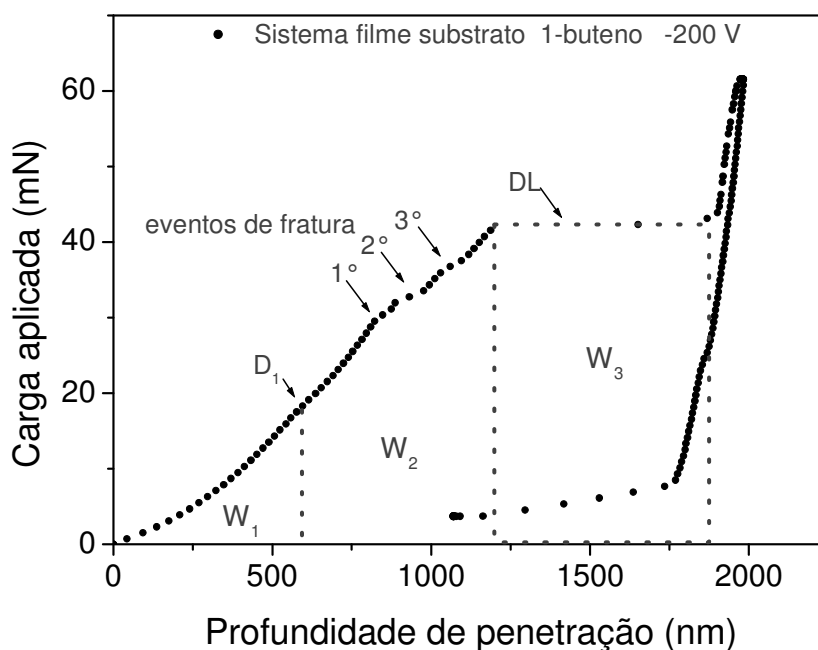


Figura 6.9. Curva de carga-descarga de indentação feita em sistema filme/substrato utilizando ponta canto de cubo. A carga máxima utilizada foi de 60 mN. O filme foi obtido com  $V_b = -200$  V e em pressão de 8 Pa.  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  indicam três áreas sob a curva, separadas por linhas pontilhadas.

Analisando a área 1 ( $W_1$ ) da figura 6.9, a qual está limitada entre o início do carregamento até uma inclinação da curva indicada pela letra  $D_1$ , indicada como sendo uma descontinuidade. Inicialmente é considerado que o indentador penetre somente 10% da espessura do filme. Não sendo muito criterioso, pode-se afirmar que nenhum evento ocorreria entre a interface filme/substrato e principalmente no substrato, uma vez que as propriedades mecânicas dos filmes determinadas através da nanoindentação são obtidas nessas condições, sem que o substrato tenha influência significativa no valor da dureza.

Seguindo, até o início da descontinuidade  $D_1$  não há indicação de qualquer evento de fratura. Neste caso, tem-se então que a energia total calculada pela área do carregamento menos a do descarregamento corresponde à deformação plástica permanente que forma a impressão do penetrador no filme, como pode ser observado na micrografia da figura 5.11 (a), de indentação utilizando carga máxima de 20 mN.

A área 2, ( $W_2$ ) é marcada por vários eventos de trincamento. Entre aproximadamente 20 e 30 mN, ou seja, desde o início da descontinuidade indicada pela letra  $D_1$  até o início do 1° evento de trincamento, considera-se que ocorre o início e propagação da fratura interfacial devido à presença de altas tensões cisalhantes formadas na interface filme/substrato.

Da análise da fratura dos filmes (seção 5.4.2.1 – cap V), onde foi analisado o filme aqui discutido, foi observado que uma região da curva da derivada deixa de ser linear e permanece constante durante um determinado período. Também foi verificado que durante este período o segmento da variação ( $\Delta h$ ) para tempos iguais permanece constante naquele intervalo onde a curva apresenta uma derivada constante.

Como já foi mencionado anteriormente, no início desta seção, não se pode atribuir na curva de carregamento um evento específico que indique a formação do trincamento interfacial. Porém, poderíamos sugerir que, se a derivada permanece constante, ela pode indicar que está ocorrendo o trincamento interfacial, uma vez que ele se dá horizontalmente enquanto o deslocamento da ponta se dá verticalmente. Todavia, para uma comprovação específica necessita-se de uma análise mais profunda o que não foi feita neste trabalho.

Na seqüência, ocorre a formação de degraus indicados como 1°, 2° e 3°. Como mencionado na seção 5.4.2.1, supõe-se que o trincamento do filme se inicie logo abaixo da ponta, pois neste ponto existe uma alta concentração de tensão. Na curva de carregamento da figura 6.9, considera-se que o início de trincamento do filme ocorre a partir da descontinuidade indicada como 1° evento pela seta, estendendo-se até o 2° evento. A partir deste, a ponta do penetrador começa a entrar em contato com o substrato. Após um momento, deve ocorrer a nucleação de trincas que se propagam através das arestas do penetrador culminando na formação do 3° evento.

Com base na seqüência de eventos formulada na seção 5.4.2.1, nota-se que após a fratura a partir das arestas do penetrador, há uma relaxação das tensões no filme que estava tensionado sob carregamento. Isto leva a um aumento na profundidade da penetração resultando na formação deste 3° evento, produzindo um pequeno degrau.

Após a formação do 3° degrau, o sistema ainda continua sob carregamento até a formação, quase que instantânea, do degrau indicado na curva da figura 6.9 como DL (degrau do lascamento).

É necessário na determinação da tenacidade à fratura medir o trabalho ( $W_3$ ), o qual está relacionado com a área 3. Como o evento é rápido o sistema de aquisição de dados não é rápido o suficiente para determinar uma curva para ser analisada. A área 3 está limitada pelo início e final do degrau formado na curva de carregamento (fig. 6.9) e mencionado acima como (DL). Supõe-se que, até final da área 2 ( $W_2$ ), o filme suporta o penetrador impedindo o avanço do mesmo para dentro do substrato. A partir do momento que a máxima energia suportada pelo filme é excedida, ocorre o lascamento e o avanço repentino



da ponta para dentro do substrato, formando a região de lascamento do filme em forma quase circular. Além da energia dissipada na formação do lascamento, deve ser considerada a energia dissipada nas deformações plásticas ocorridas no substrato, pois os dois eventos ocorrem quase que simultaneamente.

Propõe-se que a energia dissipada obtida da área sob o degrau, chamada de  $W_3$  no gráfico da figura 6.9, foi gasta na fratura que produziu o lascamento e também nas deformações plásticas que ocorreram no substrato de Si. Então, é suposto que a energia dissipada total  $W_3$ , pode ser escrita diretamente como a soma das energias irreversíveis dissipadas na formação do lascamento,  $(U_{fr}^L)$ , e na formação do trincamento e impressão residual,  $(U_{fr}^S)$ , da indentação no substrato de Si:

$$W_3 = U_{fr}^L + U_{fr}^S \quad (6.1)$$

No gráfico da figura 6.10 é mostrado um desenho esquemático representando as curvas de carga-descarga de um teste padrão de nanoindentação. Na figura, o segmento representado pelas letras OABC representa a curva de carregamento do sistema filme/substrato, enquanto o segmento GB representa a curva de carregamento feita somente no substrato. Na curva de carregamento do sistema filme/substrato o segmento AB representa o degrau observado nas curvas de carregamento.

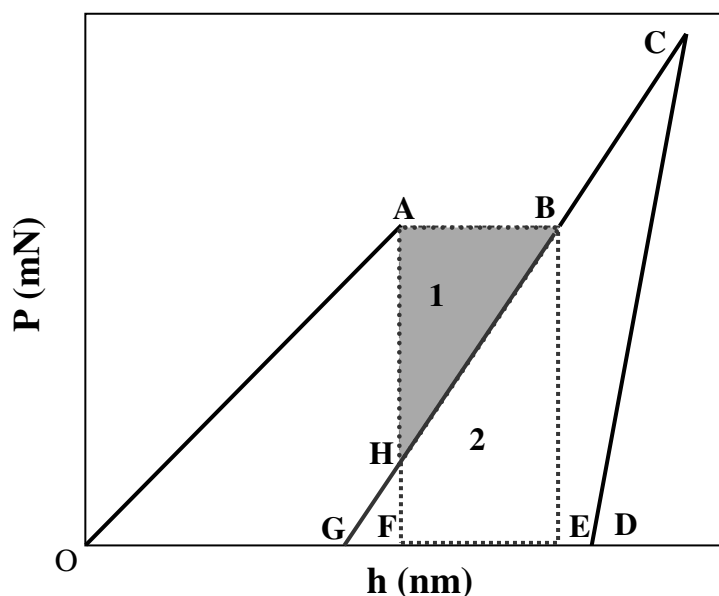


Figura 6.10. Desenho esquemático representado curvas de carga-descarga de indentação. (OABCD) representa curva de carga-descarga do sistema filme/substrato. O segmento (GB) representa uma curva parcial de carregamento do substrato de Si isolado. A área pontilhada (ABEF) representa a energia total sob o degrau. A área cinza nº 1 (ABH) representa a energia gasta na formação do lascamento, enquanto que a área nº 2 (BEF), representa a energia dissipada no substrato.

O foco de interesse no desenho esquemático é a área total sob o degrau AB, formada pelas letra ABEF ( $W_3$ ). Para obter essa área, é considerado apenas a contribuição para o lascamento. A energia da penetração gasta no substrato isoladamente deve ser descontada. Para isto, é verificado qual é a carga na qual ocorre o fenômeno do lascamento. Sendo a carga quase constante durante toda extensão do degrau, a carga no final do degrau será a carga máxima da curva obtida durante a indentação no substrato isoladamente.

A curva de carregamento de uma indentação feita no substrato é então superposta à curva obtida do sistema filme/substrato. A área correspondente à energia liberada na formação do lascamento seria então aquela representada dentro do triângulo ABH, uma vez que da área total (ABEF) sob o degrau da curva de carregamento seria diminuída a área correspondente à energia plástica gasta no trincamento do substrato, a qual corresponde a área formada pelas letras BEFH.

Na figura 6.10, a área cinza indicada pelo número 1 seria a área relacionada com a energia liberada na formação do lascamento ( $U_{fr}^L$ ), enquanto a área indicada pelo número 2 corresponderia à energia gasta na formação da impressão residual e de possíveis trincas no substrato ( $U_{fr}^S$ ).

### ***6.1.5 Tenacidade à fratura a partir da energia dissipada obtida do novo método***

#### **6.1.5.1 Filmes 1,3 butadieno em $V_b$ de -200 V, com ponta Berkovich**

Baseado nessa nova metodologia para obtenção de energia, os valores de energia foram novamente estimados e a tenacidade à fratura foi novamente calculada.

A suposta energia dissipada na formação do lascamento foi estimada dos degraus dos gráficos da figura 6.11.

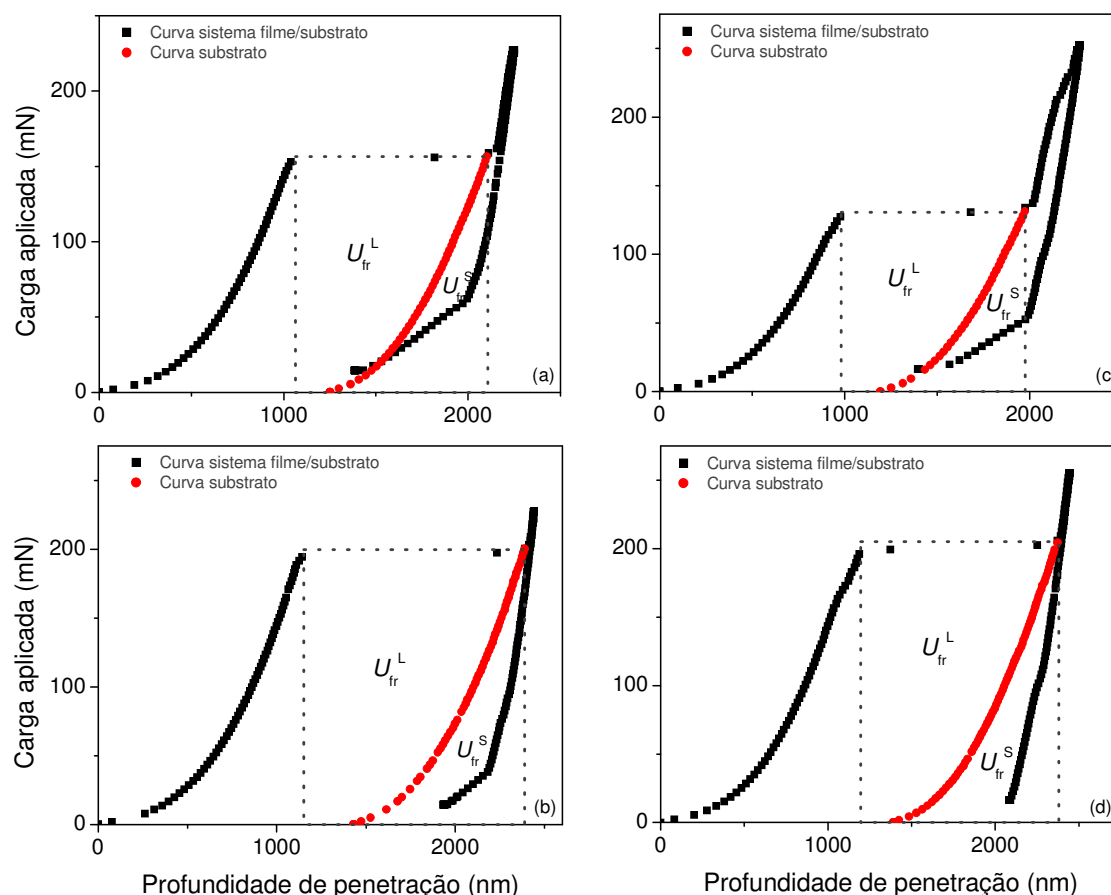


Figura 6.11. Curvas de carga-descarga de indentações realizadas em filmes de (a-C:H)/Si a partir do gás 1,3 butadieno com  $V_b = -200$  V, com ponta Berkovich (em preto). Curva parcial de carregamento de indentação feita somente em Si (em vermelho). A carga máxima utilizada foi de 225 mN em (a) e (b) e de 250 mN em (c) e (d). No gráfico,  $U_{fr}^L$  é a suposta energia do lascamento e  $U_{fr}^S$  representa a energia de plástica responsável por deformações no substrato.

Os valores de energia e de  $K_{IC}$  obtidos do método proposto (M3) para o filme de (a-C:H) obtido usando o gás 1,3 butadieno estão listados na tabela 6.6, e podem ser comparados com os valores obtidos pelos métodos M1 e M2.

Tabela 6.6. Valores de energia e de  $K_{IC}$  para filmes de (a-C:H) do 1,3 butadieno.

U (nJ)			$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )		
M1	M2	M3	M1	M2	M3
90	140	118	3,3	4,0	3,8
190	323	183	3,9	5,0	3,8
73	86	96	3,0	3,3	3,5
190	206	172	3,9	4,1	3,8

Os resultados obtidos usando o novo método de obtenção de energia (M3) mostram-se mais similares entre si, quando comparados com os valores obtidos dos métodos M1 e M2. Enquanto antes a discrepância entre os valores dentro do mesmo método chegava em aproximadamente 50 %, usando o método de obtenção de energia proposto neste trabalho os valores calculados divergem aproximadamente 9 %.

Como as medidas foram realizadas no mesmo filme (1,3 butadieno, -200 V, 8 Pa) e usando o mesmo penetrador para os dois métodos, os valores calculados de  $K_{IC}$  deveriam ser iguais para os dois métodos, entretanto não são. J. Malzbender et al. [31], estimando a tenacidade à fratura de revestimentos usando várias aproximações, também encontraram resultados divergentes entre todos os métodos utilizados naquele trabalho. Além disso, também relataram que valores de  $K_{IC}$  estimados de métodos baseados em dissipação de energia são 50 % maiores do que os valores de  $K_{IC}$  estimados do tracionamento radial. Outro resultado apresentado por J. Malzbender coincidente com este é que os valores de  $K_{IC}$  obtidos usando o método proposto por Li et al [36,40] (neste trabalho chamado de M2) são maiores do que os obtidos pelo método proposto por Toonder et al [48,49] (neste trabalho chamado de M1) por um fator de 1,5. Os resultados foram obtidos com o indentador Berkovich, o qual foi usado nesta análise.

### 6.1.5.2 Filmes 1-buteno em $V_b$ de $-200$ V, com ponta canto de cubo

O valor de energia dissipada durante o evento de lascamento foi estimado usando o novo método também para o filme de 1-buteno (já apresentado na seção 6.1.3). A energia de lascamento foi estimada do gráfico da figura 6.12.

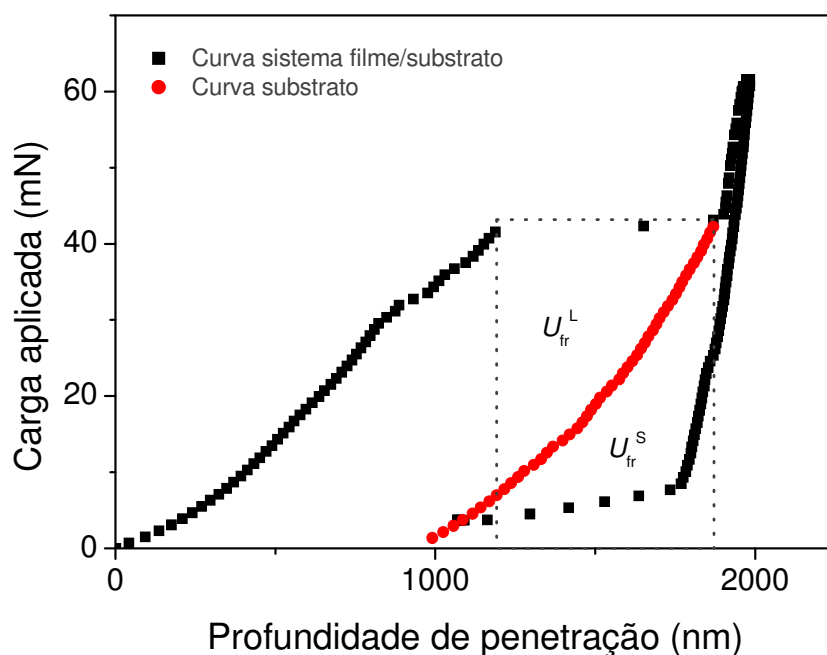


Figura 6.12. Curva de carga-descarga de indentação feita em filmes de (a-C:H)/Si obtidos usando gás 1-buteno com  $V_b = -200$  V, pressão de 8 Pa (em preto). Curva parcial de carregamento de indentação feita somente em Si (em vermelho). A carga máxima utilizada foi de 60 mN e o penetrador utilizado em ambas as curvas foi canto de cubo. No gráfico,  $U_{fr}^L$  é a suposta energia do lascamento e  $U_{fr}^S$  representa a energia de plástica responsável por fraturas no substrato.

Para o filme obtido usando 1-buteno,  $-200$  V, na pressão de 8 Pa e utilizando ponta canto de cubo, o valor de energia e de  $K_{IC}$  obtidos do método proposto neste trabalho (M3) pode ser comparado na tabela 6.7.

Tabela 6.7. Valores de energia e de  $K_{IC}$  para filmes de (a-C:H) do 1-buteno.

U (nJ)			$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )		
M1	M2	M3	M1	M2	M3
16,8	9,6	14,1	3,8	2,9	3,5

Embora na tabela 6.7 exista somente um resultado para comparar, o novo valor estimado para  $K_{IC}$  é satisfatório uma vez que a energia obtida com o novo método proposto levou a um valor intermediário de  $K_{IC}$ . Por outro lado, para os novos resultados calculados para  $K_{IC}$  no filme de 1,3 butadieno (tabela 6.6), foi observada uma similaridade nos valores de  $K_{IC}$ . Com isso, a aplicação desse novo método na obtenção de energia utilizada para calcular a tenacidade à fratura nos dá a certeza de que é uma contribuição significativa.

Mesmo considerando boa a aproximação sugerida, pois levou a uma tendência de similaridade entre os valores de  $K_{IC}$ , ainda há a necessidade de se investigar alguma outra fonte de erro que ainda continua produzindo uma pequena discrepância entre os valores de  $K_{IC}$  quando determinados por diferentes métodos. Em princípio, podemos dizer que possíveis erros podem vir da determinação da energia e dos formatos dos comprimentos das trincas.

#### ***6.1.6 Tenacidade à fratura a partir da energia dissipada obtida do novo método com canto de cubo e Berkovich***

Estendemos este novo método a sistemas filme/substrato obtidos usando gás 1-butenos em pressão de 8 Pa obtidos em duas diferentes voltagem bias: -120 e -250 V. Nesse caso as indentações foram realizadas com pontas canto de cubo e Berkovich. Estes filmes apresentaram trincas similares às obtidas nos filmes depositados em tensão de autopolarização de -200 V.

Nos gráficos da figura 6.13 são mostradas as curvas de indentações obtidas em carga máxima de 20, 60 e 100 mN. Os filmes são de (a-C:H) obtidos utilizando gás 1-butenos obtidos com  $V_b = -120, -200$  e  $-250$  V e em pressão de 8 Pa, utilizando ponta canto de cubo.

Na figura 6.14 as curvas de carga-descarga são mostradas para os mesmos filmes e mesmos parâmetros. Porém, agora utilizando ponta Berkovich e cargas máximas de 80 e 300 mN durante as indentações. Ao lado, juntamente com as curvas de carga-descarga, as respectivas micrografias (MEV) mostrando as áreas lascadas pelo indentador, devido à aplicação da carga.

Como definido no novo método, a curva parcial de carregamento obtida de indentação isolada feita somente no substrato de Si é superposta à curva de carga-descarga

da indentação. A carga utilizada para a curva do substrato de Si plotada é a carga máxima do final do degrau. A energia associada com a formação do lascamento é a obtida da área formada acima da curva do substrato de Si e sob o degrau, identificada com a sigla ( $U_{fr}^L$ ).

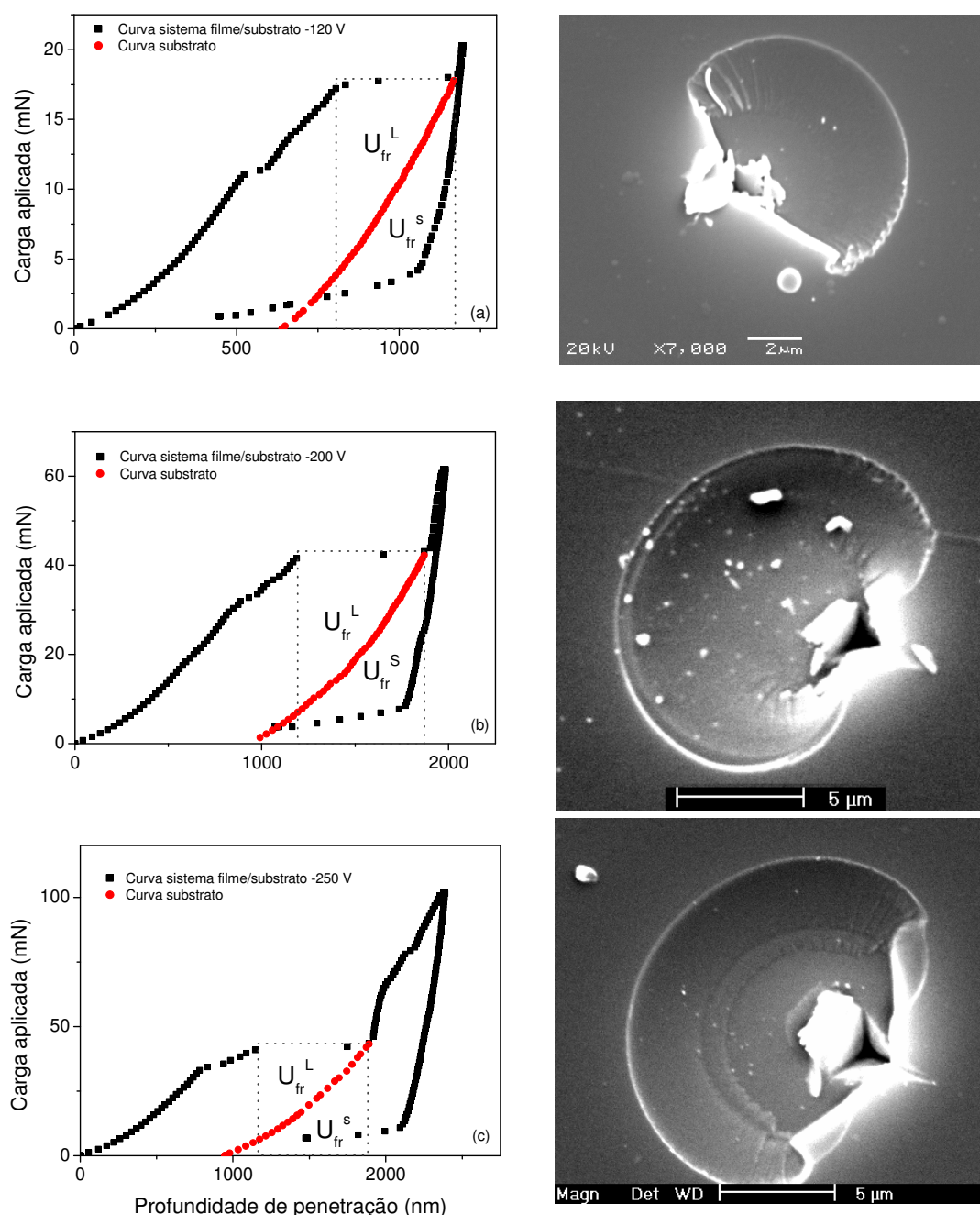


Figura 6.13. Curvas carga-descarga de indentações em sistema de (a-C:H)/Si e em Si isoladamente. Linha pontilhada marca a energia sob o degrau.  $U_{fr}^L$  é a suposta energia dissipada durante o lascamento do filme e  $U_{fr}^S$  é a suposta energia dissipada durante fratura no substrato. Ao lado, as respectivas micrografias (MEV) das indentações utilizando ponta canto de cubo. As cargas máximas utilizadas nos testes foram: (a), 20 mN; (b), 60 mN; (c), 100 mN.

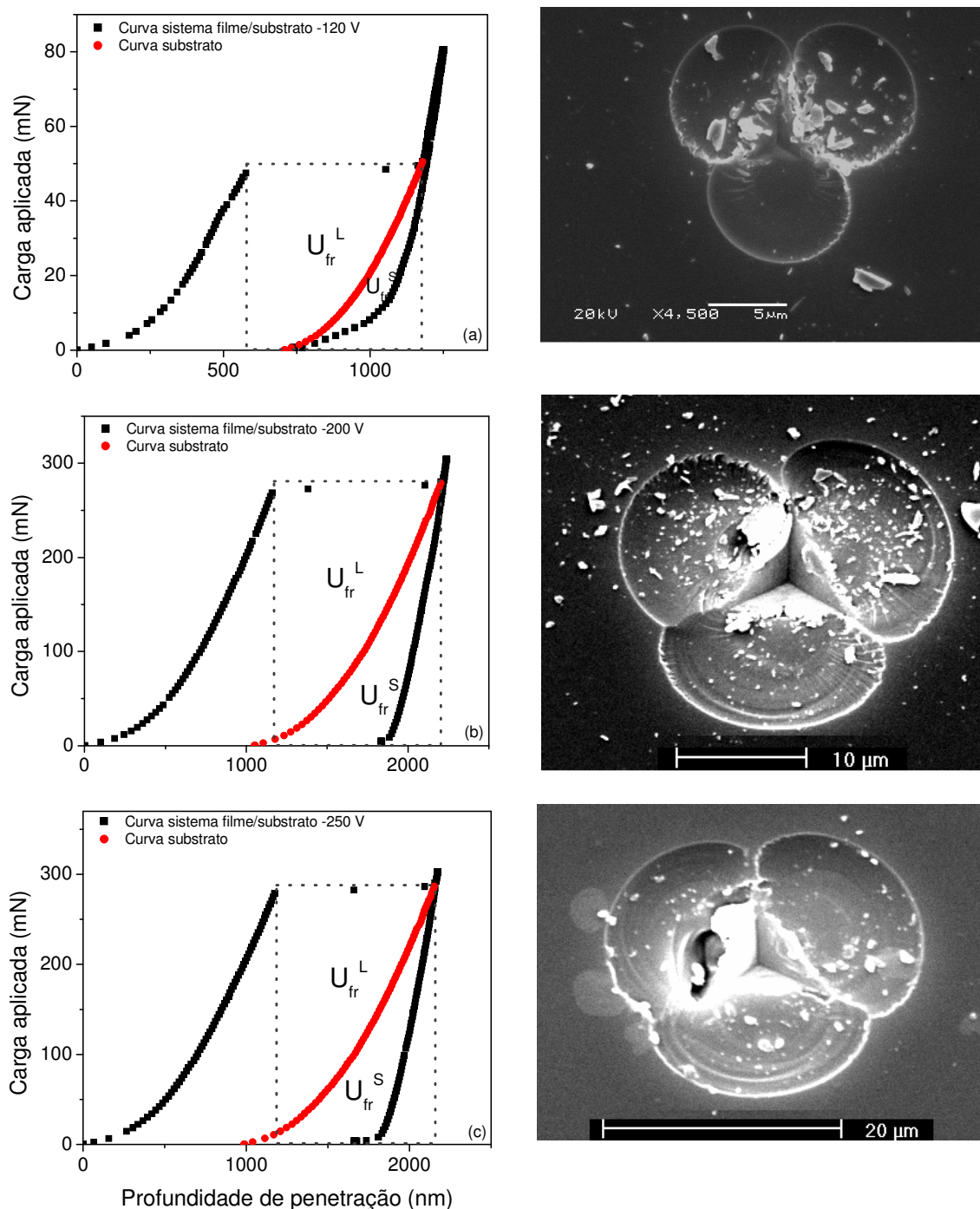


Figura 6.14. Curvas de carga-descarga de indentações em sistema de (a-C:H)/Si (em preto) e em Si isoladamente (em vermelha). Linha pontilhada marca a energia sob o degrau.  $U_{fr}^L$  é a suposta energia dissipada durante o lascamento do filme e  $U_{fr}^S$  é a suposta energia dissipada durante fratura no substrato. Ao lado, as respectivas micrografias (MEV) das indentações utilizando ponta Berkovich. As cargas máximas utilizadas nos testes foram: (a), 80 mN; (b), 300 mN; (c), 300 mN.

Na tabela 6.8 estão listados todos os parâmetro necessários para calcular a tenacidade à fratura dos filmes de (a-C:H) obtidos usando gás 1-buteno e nas diversas tensões. Os valores calculados são mostrados na tabela 6.9.



Tabela 6.8. Parâmetros e propriedades dos filmes de (a-C:H) a partir do gás 1-buteno.

$V_b$ (V)	*	P (mN)	$E'$ (GPa)	$C_R$ ( $\mu\text{m}$ )	$C_d$ ( $\mu\text{m}$ )	N	t ( $\mu\text{m}$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	t' ( $\mu\text{m}$ )
-120	cc	20	51	1,8	3,6	1	0,7	13,4	3,0
-200	cc	60	65	3,0	6,0	1	1,0	14,2	4,0
-250	cc	100	88	3,2	6,4	1	1,0	13,8	4,2
-120	B	80	51	2,5	5,0	3	0,7	12,0	3,4
-200	B	300	65	3,8	7,6	3	1,0	10,9	5,1
-250	B	300	88	3,9	7,8	3	1,0	11,4	5,1

\* Na tabela, B indica à ponta Berkovich e cc à ponta canto de cubo.

Tabela 6.9. Valores de energia e de  $K_{IC}$  para filmes de (a-C:H) do 1-buteno.

Outros parâmetros		*U (nJ)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
$V_b$ (V)	Ponta	M3	M3
-120	cc	2,5	1,9
-200	cc	14	3,5
-250	cc	15	4,0
-120	B	21	2,6
-200	B	171	5,6
-250	B	172	6,4

\*Valores obtidos a partir da seção 6.1.4.

É observado da tabela 6.9 que os valores calculados de  $K_{IC}$  dos filmes de (a-C:H) produzidos usando gás 1-buteno aumentam em função de  $V_b$ , tanto para aqueles filmes que foram indentados com o penetrador canto de cubo quanto para aqueles que foram indentados com penetrador Berkovich. Quando utilizado o penetrador canto de cubo, os valores de  $K_{IC}$  variaram de 1,94 a 3,99 (MPa.m<sup>1/2</sup>). Quando o penetrador usado foi o Berkovich, os valores variaram de 2,62 a 6,37 (MPa.m<sup>1/2</sup>).

Comparando os valores de tenacidade obtidos utilizando indentadores canto de cubo e Berkovich, foi observado que os valores de tenacidade à fratura, calculados a partir do indentador canto de cubo, são menores por um fator de até 1,6 vezes. Nota-se, portanto, que se faz necessário determinar um fator de correção ou de calibração que ajuste estes dois valores obtidos usando dois diferentes penetradores.

Já é amplamente conhecido que o aumento da dureza ocorre com a alteração na proporção de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  no filme.

O aumento dos valores de tenacidade à fratura com o aumento de  $V_b$  pode ser devido a mudança de estrutura do filme, a qual apresenta variação com a  $V_b$ . Como já comentado no capítulo 4, as propriedades mecânicas de filmes de (a-C:H) variam com a razão de ligação  $sp^3$  para  $sp^2$  e com a quantidade de átomos de H [9,21,23-25]. A razão de ligação e a quantidade de átomos de H dos filmes de (a-C:H) podem variar devido ao uso de várias técnicas de deposição ou da variação de parâmetros durante o uso da mesma técnica. Neste trabalho a variação supostamente ocorreu devido ao último caso.

Neste estudo foi observado que para filmes que apresentaram durezas maiores (acima de 10 GPa), os processos de trincamento são diferentes daqueles observados em filmes com baixos valores de dureza (até 10 GPa). Filmes que sofreram processos de trincamentos, onde foi possível a aplicação dos métodos para calcular  $K_{IC}$ , apresentaram valores de durezas até 10 GPa. Sabendo que os valores de dureza aumentam com o aumento da  $V_b$ , e esta produz a variação da proporção de ligações  $sp^3$  para  $sp^2$  e ainda reduz a quantidade de átomos de H, é possível que a variação dos valores calculados para a tenacidade à fratura seja devido a variação da estrutura em função da tensão.

Vários pesquisadores já observaram aumento da dureza com  $V_b$ , já mencionados na discussão do capítulo 4, no qual pode ser verificado que valores máximos de dureza, entre (17 e 23 GPa) foram obtidos usando  $V_b$  acima de -100 V, dependendo da pressão e da técnica de deposição.

Neste estudo, os filmes de (a-C:H) que apresentaram trincamento onde foi possível à aplicação dos métodos para o cálculo de tenacidade à fratura, foram filmes depositados em 8 Pa usando gás 1,3 butadieno com  $V_b = -200$  V, o qual produziu uma dureza em torno de 7 GPa; e filmes depositados do gás 1-butenos e na mesma pressão e com  $V_b = -120, -200$  e -250 V, os quais produziram durezas entre 6 e 10 GPa, aproximadamente.

Comparando os valores de tenacidade à fratura dos nossos filmes de (a-C:H) com valores relatados na literatura, nota-se que os valores calculados neste estudo são similares com os apresentados nos trabalhos descritos para métodos baseados em energias dissipadas.

X. Li et al. [36] apresentaram valores de tenacidade à fratura em torno de  $10,9 \text{ MPa(m)}^{1/2}$  para filmes de carbono sobre substrato de Si obtidos do método (Cathodic arc) e valores em torno de  $4,9 \text{ MPa(m)}^{1/2}$  para filme de carbono sobre Si depositados pela técnica Ion beam. X. Li e B. Bhushan [76] relatam sobre diferentes valores de tenacidade à fratura para diferentes técnicas de deposição de filme de carbono amorfo sobre substratos de Si.

Da técnica de deposição por arco catódico (FCA) encontrou-se o valor de  $11,8 \text{ MPa(m)}^{1/2}$ , da deposição por feixes de íons (IBD) encontrou-se  $4,3 \text{ MPa(m)}^{1/2}$ , da técnica ressonância eletrônica ciclotrônica (ECR-CVD) encontrou-se valores de  $6,4 \text{ MPa(m)}^{1/2}$  e de processos de erosão (SP) obtiveram valores de  $2,8 \text{ MPa(m)}^{1/2}$ . M Nastasi et al. [77] calcularam valores de tenacidade à fratura em torno de  $1,5 \text{ MPa(m)}^{1/2}$  em filmes de DLC, através da técnica do trincamento radial. Resultados de vários pesquisadores são apresentados em [78]. Para filmes de diamante depositados por CVD foram encontrados valores de tenacidade à fratura entre 5 e  $6 \text{ MPa(m)}^{1/2}$  e para diamantes maciços (bulk), foram relatados valores entre 7-11  $\text{MPa(m)}^{1/2}$ . Nenhum dos pesquisadores mencionados acima discutem o efeito da tensão residual que está presente nos filmes e pode afetar os valores calculados.

### ***6.1.7 Efeito da Tensão Residual sobre os processos de fratura***

É importante considerar o efeito da tensão residual nos processos de fraturas, uma vez que estas podem ocorrer sob a influência de tensões aplicadas ou pré-existentes. Filmes depositados sobre substratos podem sofrer fratura sob a influência de sua própria tensão interna.

No processo de penetração de uma ponta piramidal tensões adicionais são aplicadas. Entretanto, nos cálculos anteriores de tenacidade à fratura, a presença das tensões internas não foram levadas em conta. Nesse sentido é necessário fazer uma análise de quanto as tensões residuais internas podem estar influenciando a medida da tenacidade à fratura dos filmes, obtida pelos métodos propostos.

Tensões residuais são muitas vezes induzidas nos filmes durante o processo de deposição, podendo aumentar ou diminuir a resistência à fratura de um material. Na tabela 6.10 podem ser observados os valores de tensão residual no caso dos filmes utilizados. Nos filmes usados para calcular a tenacidade à fratura eles são na ordem de 1 GPa.

Tanto a tensão residual compressiva como trativa causam fratura no filme. A diferença entre elas está no modo de fratura. Enquanto a tensão compressiva causa o descolamento e levantamento do filme (figura 6.15 (e)  $Z=0,5$ ), a tensão trativa causa trincamento em forma de canais através da espessura do filme (figura 6.15 (b)  $Z=1,98$ ). No desenho esquemático da figura 6.15 outros modos de fraturas são mostrados: em (a)

$Z=3,95$  (trincas na superfície); em (c)  $Z=3,95$  (trinca através da superfície penetrando no substrato); em (d)  $Z=0,34$  (trinca na interface entre filme/substrato e dentro do substrato) [79].

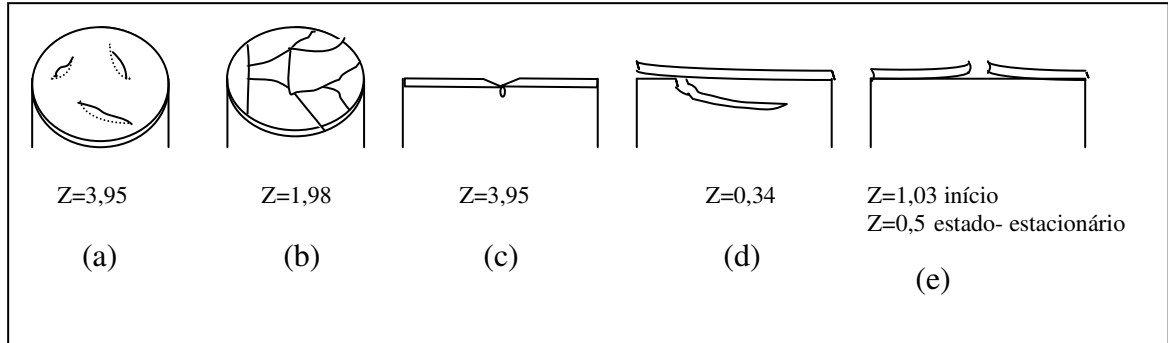


Figura 6.15. Representação esquemática de possíveis padrões de trincas em um revestimento e a geometria das trincas associadas ao parâmetro  $Z$ .

Considerando a tensão residual como a única fonte que pode levar a degradação do filme, o valor da taxa de energia de deformação liberada pode ser estimado seguindo Hutchinson e Suo [79]:

$$G = Z \frac{(1 - \nu^2) \sigma_R^2 t}{E} \quad (6.2)$$

onde  $\sigma_R$  é a tensão residual,  $t$  é a espessura do filme,  $E$  é o módulo elástico do filme e  $Z$  é um parâmetro que depende da geometria da trinca (varia de 0,5 a 4), conforme é mostrado na figura 6.15 [79].

Neste trabalho, para a geometria de trinca dos filmes que tiveram a tenacidade à fratura calculada, o parâmetro utilizado foi  $Z=0,5$ , em função dos filmes estudados aqui apresentarem tensão compressiva e geometria da trinca corresponde à apresentada em 6.15 com parâmetro  $Z=0,5$ .

Os valores de energia liberada por unidade de área estimados a partir da equação 6.2 estão listados na tabela 6.10, somente para os filmes utilizados no cálculo de tenacidade à fratura. A energia da fratura  $\Gamma_{ee}$ , calculada para a trinca existente antes da formação do lascamento, foi calculada da equação 2.35, usando a energia dissipada na formação do lascamento do filme obtida do método proposto neste trabalho. O subscrito (ee) em  $\Gamma$  significa estado estacionário.

Tabela 6.10. Parâmetros usados para calcular G (taxa energia de deformação da tensão residual interna) dos filmes de (a-C:H) a partir dos gases 1,3 butadieno e 1-buteno.

V <sub>b</sub> (V)	Gás	σ <sub>R</sub> (GPa)	E' (GPa)	t (μm)	G <sub>σR</sub> (J/m <sup>2</sup> )	Γ <sub>ee</sub> (J/m <sup>2</sup> )
-200	1,3 Butadieno	1,1	42	1	15,0	257
-120	1-Buteno cc	1,2	51	0,7	9,6	73
-200	1-Buteno cc	0,9	65	1	7,5	185
-250	1-Buteno cc	0,9	88	1	5,5	180
-120	1-Buteno B	1,2	51	0,7	9,6	133
-200	1-Buteno B	0,9	65	1	7,5	469
-250	1-Buteno B	0,9	88	1	5,5	460

Comparando na tabela 6.10 os valores de G<sub>σR</sub> (energia armazenada devido à tensão residual) e Γ<sub>ee</sub> (energia de fratura da trinca tipo lascamento) nota-se que a quantidade de energia elástica armazenada no filme devido à tensão residual (G<sub>σR</sub>) é pequena se comparada com a energia calculada da fratura da trinca, Γ<sub>ee</sub>.

Analizando a situação de filmes que possuem trincas pré-existente e apresentam tensão residual de qualquer natureza. O fator intensificador de tensão, K<sub>I</sub> em função da tensão residual, pode ser determinado a través da mecânica da fratura.

É possível estimar o fator intensificador de tensão em deformação plana, o qual está relacionada com a taxa de energia de deformação liberada durante a fratura através da seguinte equação [53,54,61]:

$$G = \frac{K_I^2}{E} (1 - \nu^2) \quad 6.3$$

G: taxa de energia liberada

ν: razão de Poisson do filme

K<sub>I</sub>: fator intensificador de tensão

E: módulo de elasticidade do filme

Substituindo a igualdade apresentada na equação 6.2 na equação 6.3 e rearranjando os termos, pode-se obter o fator intensificador de tensão, K<sub>I</sub>, somente em função da tensão residual presente nos filmes e da espessura:

$$K_I = \sigma_R \sqrt{Zt} \quad 6.4$$

Podemos escrever o critério de fratura ou extensão da trinca baseado na tensão residual e na espessura do filme.

$$\sigma_R \sqrt{Zt} \geq K_{IC} \quad 6.5$$

Os valores de  $K_{IC}$ , calculados da equação 6.4, estão descritos na tabela 6.11. O parâmetro Z usado foi  $Z=0,5$  [79].

Tabela 6.11 . Parâmetros usados para calcular  $K_{IC}$  (fator intensificador de tensão) devido a deformação da tensão residual.

$V_b$ (V)	Gás	$\sigma_R$ (GPa)	t ( $\mu\text{m}$ )	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
-200	1,3 Butadieno	1,1	1	0,8
-120	1-Buteno	1,2	0,7	0,7
-200	1-Buteno	0,9	1	0,7
-250	1-Buteno	0,9	1	0,7

Convertendo os valores de  $K_{IC}$  da tab. 6.11 para energia de fratura devido a tensão residual, resulta em valores bem menores do que a energia de fratura liberada devido ao processo de indentação no filme. Isto demonstra que uma energia adicional (da nanoindentação) é necessária para fraturar os filmes.

Por outro lado, filmes com maiores espessuras estariam mais suscetíveis à fratura (eq. 6.5), ou seja, quando valores de  $\sigma_R \sqrt{Zt}$  excedem o valor de tenacidade à fratura do filme. Esse critério geralmente é usado para geração de trincamento espontâneo através da espessura do filme.

É importante afirmar que nenhum filme de (a-C:H) apresentou delaminação espontânea e nenhum outro tipo de trincamento. Somente apresentaram trincamento e fratura através da espessura quando induzidos por nanoindentação. Para que houvesse delaminação espontânea ou degradação do filme, a energia devido a tensão residual deveria ser maior do que a energia liberada para o trincamento durante a indentação do filme.

Sendo assim, faz-se a suposição que a energia elástica da tensão residual é pequena, não interferindo portanto nos resultados da tenacidade à fratura dos filmes estudados.

### **6.1.8 Considerações finais sobre os métodos usados para estimar a tenacidade à fratura dos filmes**

Existe uma grande dificuldade em estimar a tenacidade à fratura de filmes finos. Utilizando métodos padronizados é necessário criar uma pré-trinca no filme, o que, em virtude de suas pequenas dimensões, torna-se difícil. Outro problema seria medir exatamente o tamanho da pré-trinca, mesmo utilizando MEV.

Outro método bastante utilizado para estimar a tenacidade à fratura em materiais maciços e frágeis (com 40 % de exatidão) [35,64] é baseado no comprimento das trincas radiais geradas durante a indentação. Este método também pode ser usado na determinação da tenacidade em revestimentos, desde que, a forma da trinca radial não seja influenciada pelo substrato. Nesse caso o revestimento deve ter a espessura na ordem de dezenas e até centenas de micrômetros.

Até agora não existe um procedimento padronizado para estimar a tenacidade à fratura exclusivamente para filmes finos. O que existe são aproximações, as quais são baseadas na diferença de energia antes e após a fratura do filme. Essa diferença de energia é gasta na formação na nova trinca. Aproximações baseadas em dissipação de energia são baseados nos conceitos de balanço de energia proposto por Griffith, descrito no capítulo 2. Como opção neste estudo, usamos duas aproximações propostas na literatura baseadas em dissipação de energia para estimar a tenacidade à fratura dos filmes de (a-C:H) obtidos usando os gases 1,3 butadieno e 1-butenos, ambos a 8 Pa. Isso foi devido principalmente à formação de trincas que permitiram a aplicação dessas aproximações.

Os resultados obtidos, estimados a partir dos dois métodos, estão listados na tabela 6.3 para o filme depositado usando gás 1,3 butadieno. Quando comparados o menor e o maior valor obtido para a tenacidade à fratura  $K_{IC}$ , foram verificadas variações em torno de 50 % entre eles, calculados pelo método proposto por Li et al [36,40] (M2) e em torno de 30 %, quando o valor é obtido pelo método proposto por Toonder et al [48,49] (M1).

Para o filme de (a-C:H) obtido usando o gás 1-butenos, os resultados estimados para a tenacidade à fratura a partir dos dois métodos estão listados na tabela 6.5. Os valores calculados pelos dois métodos para  $K_{IC}$  estão entre 2,2 e 3,8 (MPa.m<sup>1/2</sup>). Da tabela 6.5 é observado que o valor da tenacidade à fratura calculada usando o método M1 foi cerca de 70 % maior do que o valor calculado usando o método M2. É observado que a diferença do valor calculado entre os dois métodos é ainda maior do que a encontrada para os valores de tenacidade calculados para os filmes de (a-C:H) obtidos usando 1,3 butadieno.

Uma forma mais elaborada de estimar a energia dissipada durante o evento do lascamento do filme sob indentação foi proposta neste trabalho. Essa nova forma de calcular a energia dissipada foi usada novamente para determinar a tenacidade à fratura dos mesmos filmes. O método sugerido neste trabalho para estimar a energia dissipada durante a fratura do lascamento dos filmes de (a-C:H) estudados apresentou valores de tenacidade à fratura mais próximos entre si usando as duas aproximações. Foram eliminados no cálculo as energias referentes a deformação plástica do substrato, que acontecia mas não era contabilizada no cálculo.

Foi verificado que os eventos de trincamentos nos filmes estudados têm uma boa correspondência com as descontinuidades e degraus formados na curva de carregamento, durante a indentação dos mesmos. Porém há outras considerações a serem feitas. Com relação ao modo de obtenção de energia proposto por Li et al. [36,40] (extrapolação da curva de carregamento a partir do início do degrau até seu final), considerando um mesmo sistema filme/substrato, mesmo indentador e fazendo-se várias indentações no filme, é necessário ainda que todos os finais da curva de carregamento (início do degrau) sejam uniformes pois, do contrário, tanto para dois quanto para três lascamentos a energia dissipada pode variar significativamente. Um exemplo é observado nos valores de energias calculadas pelo método M2 listados na tabela 6.3. As energias estimadas a partir deste método apresentaram variações altas entre os filmes com dois lascamentos e também entre aqueles que tiveram três lascamentos. Como resultado, os valores estimados para  $K_{IC}$  usando este método foram divergentes.

Os valores de energias obtidas pelo método M1, proposto por Toonder [48,49], estão listados na tabela 6.3. Os valores estimados são menores que os calculados pelo método anterior, M2, levando a valores de  $K_{IC}$  menores. Nesse caso, a ponta utilizada foi Berkovich, entretanto, quando a ponta usada nas indentações for canto de cubo, os valores de energia e, conseqüentemente, os de  $K_{IC}$  obtidos são maiores. Assim, a forma de obtenção de energia dos métodos M1 e M2 mostram ser dependentes da geometria do penetrador.

Possíveis erros usando os métodos baseados em energia dissipada na fratura podem vir da determinação da área das trincas, uma vez que elas são, na maioria das vezes, irregulares. A limitação destes métodos está no fato que eles dependem que ocorra a formação de uma seqüência de eventos até o trincamento por lascamento.

Foi produzida uma grande quantidade de filmes com diferentes propriedades mecânicas, devido à necessidade de se ter a formação sequencial de eventos de fratura. Na



maioria dos filmes não foi possível estimar a tenacidade à fratura através destes métodos. Tentou-se reduzir o limiar de trincamento a menores cargas, utilizando um indentador canto de cubo, porém não houve a formação de eventos sequenciais na maioria dos filmes estudados, principalmente para filmes que apresentaram maior valor de dureza. Para os filmes mais duros houve somente a formação de trincamento do filme em torno do penetrador, a partir do ponto onde o mesmo atravessou o filme. Nesse caso a curva apresenta formação de degrau, mas este não corresponde à formação de trincas em forma de lascas, impedindo o uso do método.

Apesar dos valores de  $K_{IC}$  calculados neste estudo serem da mesma ordem dos apresentados na literatura para filmes similares, novos estudos devem ser desenvolvidos para que outros fenômenos que interferem no processo possam ser levados em consideração. Deveríamos ter a possibilidade de determinar os valores de tenacidade à fratura desses filmes por outros métodos, ou determinar a tenacidade à fratura por estes métodos apresentados aqui de um material que tenha seu valor já conhecido, para comparação. Todavia, devido a inexistência de métodos confiáveis, não temos termos de comparação adequados.

Considerando as dificuldades experimentais encontradas e as novas considerações propostas, este trabalho representa uma nova contribuição para obtenção de valores de tenacidade à fratura de filmes mais uniformes.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada uma investigação sobre processos de fratura induzidos por nanoindentação em filmes de (a-C:H) produzidos pela técnica CVD (Chemical vapour deposition) de r.f. (rádio frequência) autopolarizada. Variando-se parâmetros como a tensão de autopolarização ( $V_b$ ), a pressão da câmara e utilizando três gases orgânicos diferentes, foi possível produzir uma série de diferentes filmes com diferentes propriedades mecânicas, os quais sofrem diferentes processos de fratura. As propriedades mecânicas dos filmes foram sensíveis às variações dos parâmetros utilizados. Aumentando a tensão,  $V_b$ , ocorre o aumento da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes. Em baixos valores de  $V_b$  os filmes de (a-C:H) apresentaram baixos valores de dureza (até 10 GPa) e de módulo de elasticidade. A partir da análise do comportamento da fratura por nanoindentação foi observado que alguns filmes produzidos em baixas tensões,  $V_b$ , produziram trincamentos do tipo delaminação e lascamento do filme, enquanto que filmes com dureza maiores tiveram sua espessura atravessada pelo indentador formando somente trincamento em torno do penetrador. Nos casos onde houve formação de delaminação e lascamento foi possível correlacionar as descontinuidades apresentadas nas curvas de carregamento com a fractografia após a penetração. Essa correlação ocorreu principalmente para os filmes obtidos a partir dos gases 1,3 butadieno (-200 V) e 1-butenos (-120, -200, -250 V). Sendo assim, foi possível aplicar os métodos existentes para o cálculo da tenacidade à fratura nesses filmes e avaliar suas aplicabilidades. Os valores de tenacidade à fratura calculados a partir dos métodos usados não apresentaram similaridade devido principalmente à forma pela qual a energia dissipada é estimada. Uma nova metodologia de obtenção de energia foi proposta e levou a valores mais adequados de tenacidade à fratura. Mesmo assim, foi observado que esses métodos analisados são de difícil utilização, isto é, não sendo de fácil aplicabilidade. Eles somente podem ser usados nas situações onde, sob indentação, ocorrem no espécime uma série sequencial de trincamentos e eventos na curva de carga-descarga versus profundidade de penetração. Possíveis erros devidos às irregularidades da trinca e a obtenção de valores superestimados de energia podem levar a valores de  $K_{IC}$  não confiáveis. Para filmes finos, esses métodos analisados não podem ser usados como padrão, mesmo que processos de trincamentos

favoráveis à aplicação dos mesmos ocorram nos filmes. Nas situações propostas, mesmo os métodos não sendo totalmente confiáveis nos valores absolutos, são um bom indicador da variação da tenacidade à fratura para filmes em situações semelhantes e que apresentam pequenas variações de composição para uma aplicação específica. Acredita-se que a forma aqui apresentada seja a melhor possível para estimar valores comparativos da tenacidade à fratura.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar um fator de correção ou de calibração que ajuste valores de  $K_{IC}$  encontrados a partir dos indentadores canto de cubo e Berkovich.

Verificar processos de trincamentos em filmes de (a-C:H) depositados sobre substratos poliméricos e metálicos.

Verificar o efeito da espessura dos filmes de (a-C:H) nos processos de trincamento quando submetidos aos mesmos testes de indentação.

Fazer simulações de indentação em filmes através de métodos de elementos finitos.

## APÊNDICE A

### TRABALHOS PUBLICADOS, SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO E APRESENTADOS EM CONGRESSOS DURANTE O DOUTORAMENTO

#### A.1 TRABALHOS PUBLICADOS

[1] M.D. Michel, A. Mikowski, C.M. Lepienski, C.E. Foerster, F.C. Serbena, High temperature microhardness of soda-lime glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348 (2004) 131-138.

#### A.2 TRABALHOS SUBMETIDOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS

[1] M.D. Michel, L.V.Muhlen, C. A. Achete e C. M.Lepienski, Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by CVD.

Aceito para publicação em *Thin Solid Films* – agosto/2005

[2] C.H. Lenzi, E.C. Ziemath, G.Y. Odo, M.D. Michél, C.M. Lepienski, Microdureza Vickers de vidros em função da taxa de resfriamento

Seção Painel: Propriedades Estruturais e Dinâmicas de Materiais (Materiais vítreos e amorfos).

Apresentado no XXV Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada – 7 à 11/maio de 2002

[3] M.D. Michel, C.M. Lepienski, P.J.G. Araújo, C.A. Achete, Propriedades nanomecânicas de filmes finos de carbono amorfo depositados por CVD.

Seção Painel: Propriedades Estruturais e Dinâmicas de Materiais (Nanotecnologia em Materiais).

Apresentado no XXVI Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada – 6 à 10/maio de 2003.

[4] M.D. Michel, C.M. Lepienski, L.V. Muhlen, C.A. Achete, Propriedades Mecânicas de Filmes Finos de (a-C:H) Obtidas utilizando a Técnica da Nanoindentação.

Seção Painel: Filmes e Nanoestruturas de Carbono

Apresentado no XXVII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada – 4 à 8/maio de 2004

[5] C.A. Achete, R.T. Brito, L.F. Senna, R.A. Simão, M.D. Michel, C.M. Lepienski, Comparative Study Between Ammonia and Nitrogen as the Reactive Gas used for the Production of Silicon Carbonitride Thin Films by r.f. Magnetron Sputtering

The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF 2005

Apresentado em 2-6 de maio/2005, Town and Country Hotel

San Diego, California, USA

[6] M.D. Michel, L.V. Muhlen, C.A. Achete and C.M. Lepienski, Toughness of a-C:H films measured by nanoindentation fracture

Aceito para o III Congresso Brasileiro de Carbono 6 -11 Novembro 2005

Seção painel: Nanomateriais de carbono, diamante e filmes finos

[7] P.C. Soares Jr., M.D. Michél, C.M. Lepienski, C.E. Foerster, W. Shreider, Effects of Aqueous Corrosion on the Mechanical Properties of Commercial Float Glass

Aceito para o 3rd International Symposium on non-crystalline solids and the 7th Brazilian Symposium on glass and related material - Novembro/2005 Posteriormente sera submetido para publicação em J. of Non-Crystalline Solids

[8] M.D. Michél, F.C. Serbena, C.M. Lepienski Effect of Temperature on Hardness and Indentation cracking of Fused Silica

Aceito para o 3rd International Symposium on non-crystalline solids and the 7th Brazilian Symposium on glass and related material - Novembro/2005 Posteriormente será submetido para publicação em J. of Non-Crystalline Solids

[9] Carlos M. Lepienski, Milton D. Michel, Pedro J. G. Araújo and Carlos A. Achete, Indentation fracture of a-C:H thin films from CVD

Aceito para congresso - Instrumented Indentation Testing in Materials Research and Development

9-14 de outubro/2005 Fodele Beach Hotel, Crete, Greece

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Aisenberg, R. Chabot, *Journal Applied Physics* 42 (1971) 2953.
- [2] A.H. Lettington, *Carbon* 36, 5/6 (1998), 555.
- [3] B. Bhushan, *Diamond and Materials* 8 (1999) 1985.
- [4] J. Robertson, *Diamond Related Materials* 1 (1992) 397.
- [5] A. Grill, *Diamond Related materials* 8 (1999) 428.
- [6] X.L. Peng, T.W. Clyne, *Thin Solid Films* 312 (1998) 207.
- [7] A. Grill, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 166.
- [8] J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129.
- [9] Z. Sun, C.H. Lin, Y.L. Lee, J.R. Shi, B.K. Tay, X. Shi, *Thin S. Films* 377 (2000) 198.
- [10] R.G. Lacerda, F.C. Marques, F.L. Freire Jr., *Diamond. And Relat. Mat.* 8 (1999) 495.
- [11] H.X. Li, T. Xu, J.M. Chen, H.D. Zhou, H.W. Liu, *Appl. Surf. Science* 277 (2004) 364.
- [12] J. Robertson, *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 361.
- [13] G. Capote, F.L. Freire, L.G. Jacobsohn, G. Mariotto, *Diam. Relat. Mat.* 13 (2004) 1454.
- [14] A.A. Kumbhar, S.T. Kshirsagar, *Thin Solid Films* 238 1/2 (1996) 109.
- [15] B.D. Beake et al. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1421.
- [16] M.A.R. Alves et al. *Microelectronics Journal* 32 (2001) 783.
- [17] Y.T. Kim et al. *Surf. Coat. Technol.* 169-170 (2003) 291.
- [18] V. Anita et al. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1993.
- [19] R.G. Lacerda and F.C. Marques, *Appl. Phys. Letters* 73 (1998) 617.
- [20] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, and B. Dischler, *J. Appl.Phys.* 65 (1989) 3914.
- [21] G. Capote, F.L. Freire, *Mat. Sci. Engineering B* 112 (2004) 101.
- [22] E. Tomasella et al. *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 360.
- [23] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, and B. Dischler, *J. Appl.Phys.* 67 (1990) 487.
- [24] B.K. Gupta, B. Bhushan, *Thin Solid Films* 270 (1995) 391.
- [25] G. Capote et al. *Journal of Non Crystalline Solids* 338-340 (2004) 503.
- [26] F.L. Freire Jr., *J. of Non-Crystalline Solids* 304 (2002) 251.
- [27] N. Maitre et Al., *J. of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 877.
- [28] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [29] A.C. Fischer-Cripps, *Vacuum*, 58 (2000) 569.
- [30] M.F. Doerner, W.D. Nix, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601.
- [31] J. Malzbender et al., *Mat. Sci. And Eng. R* 36 (2002) 47.
- [32] N. Matuda, S. Baba, A. Kinbara, *Thin Solid Films* 8 (1981) 301.

- [33] T. Sumomogi, K. Kuwahara, H. Fujiyama, *Thin solid Films* 79 (1989) 9.
- [34] A.G. Evans, J.W. Hutchinson, *Int. J. Solids Struct.* 20 (1984) 455.
- [35] A.A. Volinsky, J.B. Vella, W.W. Gerberich, *Thin Solid Films* 429 (2003) 201.
- [36] X. Li, D. Diao, B. Bhushan, *Acta mater.* 45 (1997) 4453.
- [37] J. Malzbender, G. de With, J.M.J. den Toonder, *Thin Solid Films* 366 (2000) 139.
- [38] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press 1991, 416.
- [39] J.W. Andrew, F.P. Trevor, *Thin Solid Film* 220 (1992) 277.
- [40] X. LI, B. Bhushan, *Thin Solid Films*, 315 (1998) 214.
- [41] G.M. Pharr, W.C. Oliver, D.S. Harding, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1129.
- [42] T. Juliano, V. Domnich, T. Buchheit, Y. Gogotsi, *MRS* 791 (2004).
- [43] T.L. Anderson, *Fracture Mechanics*, 2<sup>nd</sup> edition, CRC Press 1995.
- [44] D.B. Marshall, A.G. Evans, *J. Appl. Phys.* 56 (10) (1984) 2632.
- [45] G.R. Antis et al. *J. Am. Cer. Soc.* 64, 9 (1981) 533.
- [46] B.R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, London, chapter 6.
- [47] D.B. Marshall, B.R. Lawn, A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 11 (1982) 561.
- [48] J. Den Toonder, J. Malzbender, G. de With, R. Balkenende, *J. Mat. Res.* 17 (2002) 224.
- [49] J. Malzbender, G. de With, *Surface and Coating Technology* 135 (2000) 60.
- [50] W.D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering: an introduction*, fourth edition, John Wiley & sons, New York.
- [51] H.W. Hayden: *Propriedades Mecánicas*, 1968, México.
- [52] B.R. Lawn: *Fracture of Brittle Solids*. 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, London, Chapter 1.
- [53] B.R. Lawn: *Fracture of Brittle Solids*. 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, London, Chapter 2.
- [54] A.C. Fischer-Cripps: *Introductions to Contact Mechanics*, 2000, Sidney- Austrália.
- [55] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [56] M.F. Doerner and W.D. Nix, *J. Mat. Res.* 1 (1986) 6501.
- [57] Product Information: Nano Instruments, 1001 Larson Drive, Oak Ridge, TN 37830, USA
- [58] F.R. Brotzen, *International Materials Reviews* 39, 1 (1994) 24.
- [59] I.J. McCollm: *Ceramic Hardness*, University of Bradford, Bradford England.
- [60] I.N. Sneddon, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 44 (1948) 492 em: J. Malzbender et al., *Mat. Sci. And Eng. R* 36 (2002) 47.
- [61] R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics Engineering Materials*, John Wiley & Sons, Fourth edition, 1996.
- [62] S.A. Souza, *Ensaio Mecânicos de Materiais*, EDUSP, 1974.
- [63] R.F. Cook, G.M. Pharr, *J. Am. Cer. Soc.* 73, 4 (1990) 787.
- [64] D.S. Harding, W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 356 (1995) 663.



- [65] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199.
- [66] J. Robertson, Surface and Coatings Technology 50 (1992) 185.
- [67] D.L. Smith, Thin film deposition: Principles and Practice, McGraw-hill, 1995
- [68] C.V.E. Fami, Tese Doutorado- UFRJ, COPPE, 2001.
- [69] G.M. Pharr, W.C. Oliver, MRS Bulletin 17 (1992) 28.
- [70] W.C. Oliver, and C.J. McHarge, Thin Solid Films 161 (1988) 117.
- [71] D.L. Pappas, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1576.
- [72] B.K. Gupta, B. Bushan, Wear, 190 (1995) 110.
- [73] A. Karimi, Y. Wang, T. Cselle, M. Morstein, Thin Solid Films 420-421 (2002) 275.
- [74] S.V. Hainsworth, M.R. McGurk, T.F. Page, Surface and Coating Tech. 102 (1998) 97.
- [75] J.E. Bradby et al., J. Mat. Res. 16, 5 (2001) 1500.
- [76] X. Li, B. Bhushan, Thin Solid Film 355/356 (1999) 330.
- [77] N. Nastasi, P.Kodali, K.C. Walter, J.D. Embury, J. Mat. Res. 14, 5 (1999) 2173.
- [78] J.E. Field, C.S.J. Pickles, Diamond and related materials 5 (1996) 625.
- [79] J.W. Hutchinson, Z. Zuo, Advances in Applied Mechanics 29 (1992) 63.
- [80] A.A. Volinski et al., Thin solid films 429 (2003) 201.
- [81] S.J. Bull, Diamond and related materials 4 (1995) 827.
- [82] Y.G. Gogotsi et al., Journal Mat. Res. 15/4 (2000) 871.
- [83] S-T. Ho, Y-H. Chang, H-N. Lin, Journal of Applied Physics 96/6 (2004) 3562.